

Zinkkorrosion in alkalisch wässrigen Lösungen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Jan Christian Fenster

aus Düsseldorf

April 2009

Aus dem Institut für Physikalische Chemie
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. Hans Bettermann
Korreferent: Prof. Dr. Claudia Staudt
Korreferent: Dr. Achim Walter Hassel

Tag der mündlichen Prüfung: 06.05.2009

Einige der in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse wurden bereits zur Veröffentlichung in wissenschaftlichen Journalen eingereicht oder auf Tagungen präsentiert:

Publikationen

C. Fenster, M. Rohwerder, A.W. Hassel
“The Impedance Titrator - A novel setup to perform automated pH-dependent electrochemical experiments”
eingereicht

Vorträge (Vortragender unterstrichen)

C. Fenster, M. Rohwerder, A. W. Hassel
“Impedance Titration - A Novel Method for Understanding the Kinetics of Corrosion in Aqueous Solutions“
59th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry
07. September 2008 – 12. September 2008, Sevilla, Spanien

C. Fenster, M. Rohwerder, A. W. Hassel
“Impedance Titration - A Novel Method for Understanding the Kinetics of Corrosion in Aqueous Solutions”
Electrochemistry - Crossing boundaries
06. Oktober 2008 – 08. Oktober 2008, Gießen

Poster Präsentationen

C. Fenster, M. Rohwerder, A. W. Hassel
“Bestimmung der Stabilität von Zink in alkalischen Lösungen mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie”
Jahrestagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker
16. September 2007 – 19. September 2007, Ulm

Weitere Mitteilungen, die nicht in dieser Arbeit referiert werden:

Publikationen

C. Fenster, A. J. Smith, A. Abts, S. Milenkovic, A.W. Hassel
“Single tungsten nanowires as pH sensitive electrodes”
Electrochemistry Communications 10 (2008) 1125-1128

Poster Präsentationen (* mit Kurzvortrag)

C. Fenster, A. J. Smith, A. W. Hassel

“Tungsten nanowires for measurement of the pH value in confined zones”

Hauptversammlung der Deutschen-Bunsengesellschaft für Physikalische
Chemie

01. Mai 2008 – 03. Mai 2008, Saarbrücken

* C. Fenster, A. J. Smith, A. W. Hassel

“Tungsten nanowires for measurement of the pH value in confined areas”

EnFI 2008 – Engineering of Functional Interfaces

12. Juni 2008 – 13. Juni 2008, Jülich

C. Fenster, A. J. Smith, A. W. Hassel

“Single oxidized tungsten nanowires as ion selective probes”

EMNT 2008 – 7th International Symposium on Electrochemical Micro &
Nanosystem Technologies

15. September 2008 – 18. September 2008, Ein Gedi, Israel

Zinkkorrosion in alkalisch wässrigen Lösungen

Dissertation

von

Jan Christian Fenster

Ich DANKE...

... Prof. Dr. Hans Bettermann für die Betreuung dieser Arbeit sowie Prof. Dr. Claudia Staudt für die Übernahme des Zweitgutachtens.

... Dr. Achim Walter Hassel und Dr. Michael Rohwerder, die mir den Einstieg in das Max-Planck-Institut für Eisenforschung ermöglichten, einen Großteil meiner praktische Arbeit betreuten und immer anspruchsvolle Diskussionspartner waren.

... Dr. Andrew Smith, denn geteiltes Leid ist halbes Leid und geteilte Freude doppelte Freude. Danke dafür.

... der Arbeitsgruppe für Elektrochemie und Korrosion sowie der Arbeitsgruppe für Grenzflächenchemie und Oberflächentechnik des MPIE für den angenehmen Arbeitsalltag. Besonders Andrea Mingers, ohne die der Laboralltag Alltag gewesen wäre und Dr. Daniel Sanders, der mich in die Tiefen der Impedanzspektroskopie geführt hat und unentwegt konstruktive Kritik geäußert hat.

... Dr. Andreas Erbe für seine Unterstützung bei der Aufnahme von Raman-spektren.

... Dr. Ulrich Biedermann für seine Unterstützung mit verschiedenen DFT-Rechnungen.

... der Arbeitsgruppe für Flüssigphasen-Laserspektroskopie der HHU für die Zusammenarbeit bei der Interpretation und Aufnahme vom Ramanspektren, besonders Björn Fischer.

... meinen Eltern und meiner Großmutter, ohne die es mich, und somit diese Arbeit nicht gäbe, die mich immer und uneingeschränkt unterstützt haben und mir somit diesen Weg ermöglichten.

... Caroline Evertz, die mir ausnahmslos zur Seite stand und immer an mich geglaubt hat.

... Dr. Hans-Dieter Stock, der mir mehr als einmal zu neuen Ideen und neuem Mut verhalf.

Ein Krieger des Lichts glaubt. Weil er an Wunder glaubt, geschehen auch Wunder. Weil er sich sicher ist, dass seine Gedanken sein Leben verändern können, verändert sich sein Leben. Weil er sicher ist, dass er der Liebe begegnen wird, begegnet ihm diese Liebe auch. Manchmal wird er enttäuscht, manchmal wird er verletzt. Dann hört er Kommentare wie diesen: »Wie naiv er doch ist!« Aber der Krieger weiß, dass es sich lohnt. Für jede Niederlage gibt es zwei Siege. Alle, die (an sich) glauben, wissen das.

Paulo Coelho

Zusammenfassung

Das Ruhepotential eines Zink-Elektrolyt-Systems steigt in einem engen alkalischen pH-Bereich sprunghaft an und widerspricht damit den thermodynamischen Gleichgewichtspotentialberechnungen nach Pourbaix. Um dieses Phänomen ausführlich, in Abhängigkeit des pH-Wertes, mit elektrochemischen Methoden untersuchen zu können, wurde eine automatisierte, computergesteuerte Versuchsanordnung entwickelt und aufgebaut.

Auf Basis von elektrochemischen Untersuchungen konnte eine Arbeitshypothese entwickelt werden, die auf der Anwesenheit einer geschlossenen Deckschicht auf der Zinkoberfläche basiert. Die Messung von Transienten des Widerstandes, des Ruhepotentials und des pH-Wertes stützten diese Annahme. Mittels Rasterelektronenmikroskopie konnte eine Deckschicht beobachtet werden, die nach röntgenographischer Charakterisierung als Schicht aus Zinksäuren zu beschreiben ist. Die Kinetik des Auf- und Abbaus der Deckschicht wurde bei verschiedenen pH-Werten bestimmt. Unter Verwendung einer optimierten elektrochemischen in-situ Ramanzelle konnten elektrochemische und ramanspektroskopische Experimente parallel durchgeführt werden. Ramanspektroskopische Experimente in deuteriertem Elektrolyten zeigten, dass das Signal aus der Deckschicht keinen Isotopeneffekt aufweist. Schwingungsspektren von verschiedenen Zinksäuren wurden unter Verwendung der Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechnet. Die berechneten Frequenzen von verschiedenen Zn–O–Zn-Schwingungen decken sich mit der Lage der ramanspektroskopischen Ergebnisse.

Die gemachten Beobachtungen deuten darauf hin, dass in alkalischen Elektrolyten in einem pH-Bereich von 12.0 bis 12.7 die Zinkoberfläche mit einer passivierenden Schicht aus Zinksäuren belegt ist. Diese passivierende Schicht ist die Erklärung für den sprunghaften Anstieg des Ruhepotentials im Zink-Elektrolyt-System.

Abstract

The open circuit potential (OCP) of a zinc electrolyte system increases spontaneously in a narrow alkaline pH-area. This behavior is in contradiction to Pourbaix's thermodynamic calculations. In order to investigate this system's dependence on the pH-value in depth using electrochemical methods, a fully automated, computer controlled setup was developed.

The first electrochemical investigation lead to a working hypothesis which is based on the formation of a closed film on the zinc surface. This assumption was corroborated by other electrochemical investigations such as the use of scanning electron microscopy, a scale could be observed. The analysis of x-ray diffraction pattern suggested, that the scale consists of zinc acids. The kinetics of its formation and dissolution was determined. Use of an optimized electrochemical in-situ Raman cell allowed performing electrochemical and spectroscopic experiments in parallel. The vibration spectra for different zinc acids were calculated by means of the density functional theory (DFT). Some of the calculated vibrations of the Zn–O–Zn-bonds had the same position as the measured ones.

The observations indicate, that the zinc surface is covered with a passive layer consisting of zinc acids when immersed in an alkaline electrolyte with a pH-range between $\text{pH} = 12.0$ and $\text{pH} = 12.7$. This passive layer is the explanation for the spontaneous increase of the OCP value of the zinc-electrolyte-system.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	2
2	Grundlagen	3
2.1	Pourbaix-Diagramm	3
2.2	Ruhepotential	8
2.3	Korrosion	8
2.4	Passivierung	8
2.5	pH-Wert	9
2.6	pD-Wert	9
2.7	pH-Glaselektrode	9
2.8	Alkalifehler	10
2.9	Reaktionsgeschwindigkeit	10
2.10	Röntgenbeugung	11
2.11	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	11
2.12	Konfokale Mikroskop-Optik	16
2.13	Raman-Spektroskopie	16
2.14	Konfokale Rasterlasermikroskopie	19
2.15	Molekülschwingungen von Wasser	19
2.16	Programmierplattform LabVIEW	20
3	Materialien und Methoden	21
3.1	Chemikalien	21
3.2	Technische Geräte	23
3.3	Versuchsaufbau - Der Impedanz-Titrator	26
3.3.1	Probenhalter	28
3.3.2	Aufbau der elektrochemischen Zelle	29
3.3.3	Steuerungssoftware	30
3.3.4	Automatisierte Programmabläufe	32

Inhaltsverzeichnis

3.4	Elektrochemische in-situ Ramanzelle	36
3.5	Versuchsvorbereitungen	37
3.6	Datenfit	39
4	Ergebnisse	41
4.1	Bestimmung des Alkalifehlers	41
4.2	Elektrochemische Untersuchungen	42
4.2.1	pH-Abhängigkeit des Ruhepotentials	42
4.2.2	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	44
4.3	Arbeitshypothese	47
4.4	Transientenbestimmung	49
4.5	Untersuchungen der Probenoberfläche	51
4.6	Stabilität der Deckschicht	57
4.7	Kinetische Untersuchungen	58
4.7.1	Schichtaufbau	58
4.7.2	Schichtabbau	62
4.8	Untersuchung der Deckschicht mittels Röntgenbeugung	66
4.9	Elektrochemische in-situ Ramanzelle	67
4.9.1	In-situ Ramanspektroskopie	67
4.9.2	Elektrochemische Untersuchungen	70
4.9.3	In-situ Ramanspektroskopie in deuteriertem Elektrolyten	72
4.10	Simulation von Schwingungsspektren	76
4.11	Fotos und REM-Bilder untersuchter Schichten	81
5	Diskussion der Ergebnisse	85
5.1	Zusammenfassung der Ergebnisse	85
5.2	Zinkpassivierung in alkalischen Lösungen	87
5.3	Ausblick	88
	Literaturverzeichnis	91
	Abbildungsverzeichnis	101
	Symbolverzeichnis	105
	Sachregister	107

1 Einleitung

Die Entdeckung des Zinks in Europa wird Marggraf 1746 zugeschrieben [1]. Im Jahr 2007 wurden in Deutschland 665 000 t Zink verarbeitet. Davon wurde der größte Anteil, 36% (240 000 t) für den Korrosionsschutz von Eisen- und Stahlbauteilen eingesetzt und 26% für die Herstellung von Messing [2].

Die Schutzwirkung einer Zinkschicht, die auf Eisen und Stählen aufgebracht wird, beruht auf verschiedenen Mechanismen. Eine Zinkschicht verhindert zum einen, dass das Bauteil direkt mit der korrosiven Atmosphäre in Kontakt kommt. Die Zinkschicht wiederum kann durch ein ökonomisches Verfahren, durch Phosphatierung, selbst vor Korrosion geschützt werden. Auch eine weitere Kunststoffbeschichtung des Zinks kann zu dessen Korrosionsschutz beitragen [3]. Unter Einwirkung von Wasser und Kohlendioxid passiviert die Zinkoberfläche zudem selbstständig, durch Bildung einer schwerlöslichen Schicht aus basischem Zinkcarbonat (Zinkhydroxycarbonat) [4–6]. Aus diesem Grund werden Zinkbleche und verzinkte Eisen- und Stahlbleche zum Bau von Verkleidungen im Außenbereich und Dachabdeckungen verwendet [7]. Zum anderen schützt die Zinkschicht galvanisch. Wird die Zinkschicht beschädigt und die korrosive Atmosphäre gelangt an das Eisen oder den Stahl, wirkt das unedlere Zink als Opfer- oder Schutzanode. Während das Zink korrodiert, wird das Eisen nicht angegriffen [8]. Die Elastizität des Zink ermöglicht es, dass Stahlbleche verzinkt werden, bevor sie in Form gepresst werden [9].

Industriell wird Zink durch Reduktion von Zinkoxid aus gerösteter Zinkblende oder durch Elektrolyse aus Zinksulfatlösung hergestellt [10]. Für den menschlichen Organismus ist Zink essentiell, es ist nach Eisen das wichtigste Spurenelement und ist Bestandteil von über 200 Enzymen. McClung berichtete 2005 über die Wichtigkeit von Zink für geistig und körperlich hoch beanspruchte Personen [11]. Nanokristallines Zinkoxid wird für die Produktion von LED's und lumineszierenden Displays [12–14], zur Herstellung von Solarzellen [15, 16], zum Bau von Raumtemperatur-UV-Lasern [17, 18] und als Reflexionskomponente für

UV-Strahlen in Sonnenschutzmitteln [19] eingesetzt. Eine umfassende Übersicht lieferte Klingshirn 2007 [20]. Nanodrähte aus Zinkoxid dienen als Grundlage für hoch empfindliche UV-Photodetektoren [21].

1.1 Motivation

Vorhergehende elektrochemische Experimente haben gezeigt, dass sich ein alkalisches Zink-Elektrolyt-System nicht so verhält, wie es von der Theorie der Ruhepotentiale nach Pourbaix [22] vorausgesagt wird [23]. In einem engen alkalischen pH-Bereich steigt das Ruhepotential des Zink-Elektrolyt-Systems sprunghaft um einige 0,1 V an und befindet sich teilweise 0,5 V über den nach Pourbaix berechneten Werten. Ähnliche Beobachtungen wurden veröffentlicht, aber nicht vollständig verstanden. So fasste 2007 Nürnberger den Wissensstand des „Verhaltens feuerverzinkter Bewehrungsstähle in alkalischem Beton unter Berücksichtigung des Alkali- und Chromatgehaltes der verwendeten Zemente“ zusammen [24]. Der pH-Wert, in dem die Korrosion von Zink in Frischbeton statt findet, wird mit einem Bereich von 8.0 bis 13.2 angegeben. Es wird von einer Passivierung der verzinkten Stähle berichtet, welche von verschiedenen Quellen auf die Bildung von Calciumhydroxyzinkat $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2$ zurückgeführt wird; ein Nachweis erfolgt jedoch nicht. Ogle et al. [25] veröffentlichten 2006 ihre Ergebnisse zu Untersuchungen des Korrosionsverhaltens an Schnittflächen von verzinkten Stahlblechen. Durch die Sauerstoffreduktion an der Schnittfläche bei der Metallkorrosion kommt es hier zu einer lokalen Erhöhung des pH-Wertes bis $\text{pH} = 10.0$. Es wurden auf der Schnittfläche Bereiche identifiziert, in denen der Korrosionsstrom vermindert war, was ein Hinweis auf die Bildung einer Passivschicht ist.

Ziel dieser Arbeit ist es, die elektrochemischen Experimente nachzuvollziehen, die Veränderung des Zink-Elektrolyt-Systems zu beschreiben und das veränderte System zu charakterisieren. Gezielte Änderungen des pH-Wertes sind aufgrund der logarithmischen Abhängigkeit von der H_3O^+ - (OH^- -) Ionenkonzentration immer mit einem erhöheten experimentellen Aufwand verbunden. Um effektiv elektrochemische Experimente an definierten und bei konstant gehaltenen pH-Werten durchführen zu können, soll daher eine entsprechende Versuchsaapparatur entwickelt werden. Diese Apparatur soll automatisierte, elektrochemische Experimente bei verschiedenen definierten pH-Werten ermöglichen.

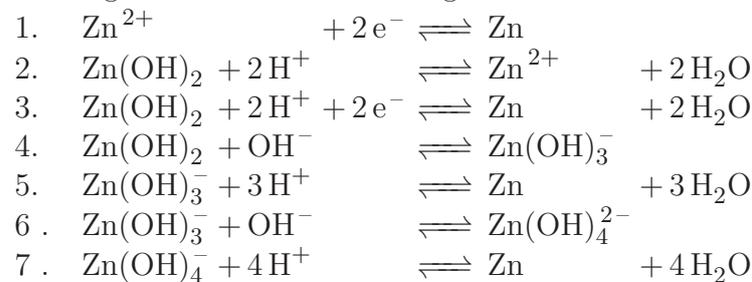
2 Grundlagen

2.1 Pourbaix-Diagramm

Pourbaix-Diagramme sind Potential-pH-Diagramme, die aus thermodynamischen Daten von Halbreaktionen für chemische Elemente erstellt werden. Kinetische Aspekte sind in Pourbaix-Diagrammen nicht berücksichtigt. Die errechneten Gleichgewichtspotentiale für definierte Konzentrationen gelöster Spezies werden in Abhängigkeit vom pH-Wert aufgetragen. Das Pourbaix-Diagramm stellt Bereiche relativer Dominanz der verschiedenen Spezies dar.

Abbildung 2.1 zeigt ein vereinfachtes Pourbaix-Diagramm für Zink, die berücksichtigten Gleichgewichte sind in Tabelle 2.1 dargestellt. Die Gleichgewichte der einzelnen Bereichsübergänge sind, der Nummerierung entsprechend, ebenfalls in Abbildung 2.1 vermerkt.

Tabelle 2.1: Gleichgewichte des Pourbaix-Diagramms für Zink.



Die verschiedenen Dominanzbereiche sind im Pourbaix-Diagramm durch senkrechte, waagerechte oder diagonale Linien von einander getrennt. Waagerechte Linien trennen dabei Spezies, die sich in einem Redox-Gleichgewicht ohne Beteiligung von Protonen befinden, senkrechte Linien trennen Spezies, die sich in einem Säure-Base-Gleichgewicht befinden und diagonale Linien trennen Zustände, deren Redox-Gleichgewicht vom pH-Wert abhängig ist. Zahlenwerte an den Zustandsgrenzen geben die Konzentration (p-Wert) der gelösten Spezies wieder

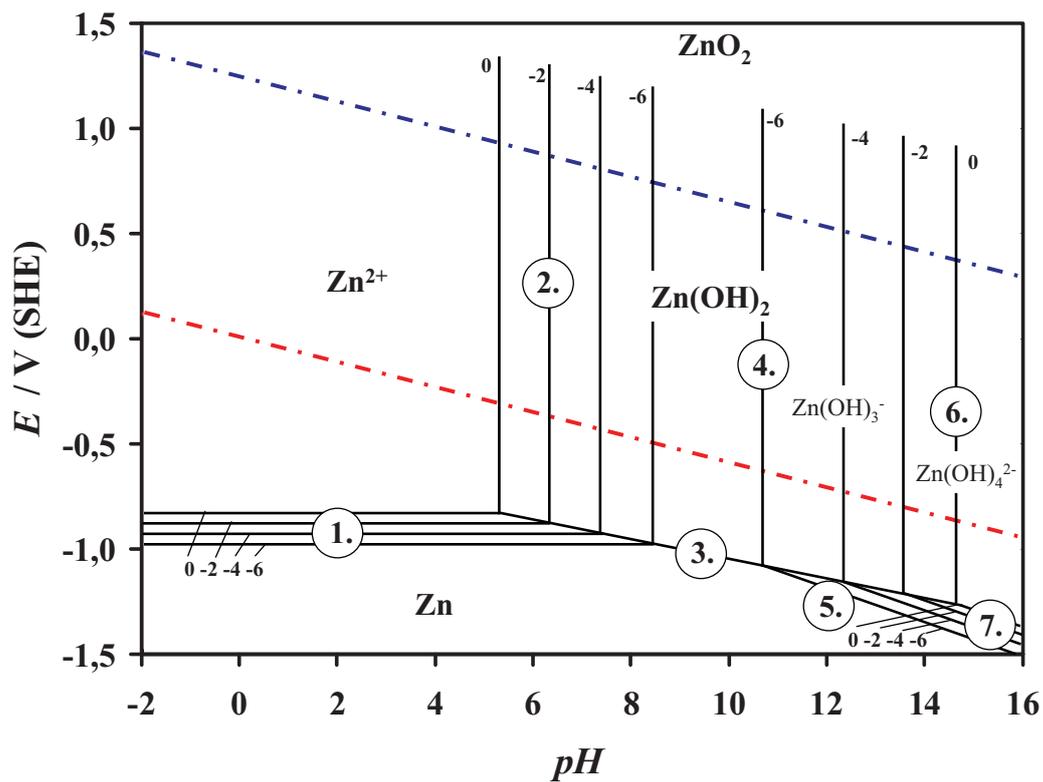


Abbildung 2.1: Pourbaix-Diagramm für Zink. Dargestellt sind die thermodynamischen Gleichgewichte für 25°C in einem wässrigen System.

und die gestrichelten diagonalen Linien zeigen das 'elektrochemische Fenster', den Stabilitätsbereich von Wasser auf. Änderungen in den Konzentrationen der gelösten Spezies führen zu einer Verschiebung der Bereichsgrenzen.

Zur Berechnung der Gleichgewichtspotentiale werden neben dem Massenwirkungsgesetz die folgenden Bestimmungsgleichungen für die Gibbs Energie (freie Enthalpie) verwendet:

$$\Delta G_0 = -zF E_0 \quad \text{Gl. (2.1)}$$

$$\Delta G_0 = -RT \ln k \quad \text{Gl. (2.2)}$$

- ΔG_0 : Gibbs Energie
- R : Allgemeine Gaskonstante; $8,314\,472\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- T : Absolute Temperatur
- k : Thermodynamische Gleichgewichtskonstante
- z : Anzahl umgesetzter Elektronen
- F : Faraday Konstante; $96\,485,339\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
- E_0 : Normalpotential

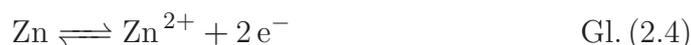
Hinzu kommt noch die Nernst Gleichung, wobei das Gleichgewichtspotential von dem Verhältnis der Konzentrationen der oxidierten (c_{ox}) und reduzierten (c_{red}) Spezies abhängt :

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}} \quad \text{Gl. (2.3)}$$

- E : Potential
- E_0 : Normalpotential
- R : Allgemeine Gaskonstante
- z : Anzahl umgesetzter Elektronen
- F : Faraday Konstante
- c_{ox} : Konzentration der oxidierten Spezies
- c_{red} : Konzentration der reduzierten Spezies

Im folgenden Abschnitt sind als Beispiel die Berechnungen der Gleichgewichtspotentiale der Gleichgewichte 1., 2. und 3. aus Tabelle 2.1 aufgezeigt:

Gleichgewicht 1



ΔG_0 kann aus entsprechender Literatur bezogen werden ([26]). Das Normalpotential errechnet sich durch die Umstellung von Gleichung 2.1 zu:

$$E_0 = \frac{-\Delta G_0}{z \cdot F} = \frac{147\,250 \text{ k}\cdot\text{mol}^{-1}}{2 \cdot 96\,485 \text{ As}\cdot\text{mol}^{-1}} = -0,763 \text{ V} \quad \text{Gl. (2.5)}$$

Durch Zusammenfassen der Konstanten R und F, sowie der Temperatur ($T = 298 \text{ K}$) und des Umrechnungsfaktors zum dekadischen Logarithmus erhält man die vereinfachte Nernst Gleichung. Das konzentrationsabhängige Potential erhält man nun durch Anwendung der vereinfachten Form der Nernst Gleichung, wobei die Konzentration der reduzierten Form, also des elementaren Zinks, definitionsgemäß 1 ist.

$$\rightarrow E = E_0 + \frac{0,059}{z} \cdot \log(c_{\text{Zn}^{2+}}) \quad \text{Gl. (2.6)}$$

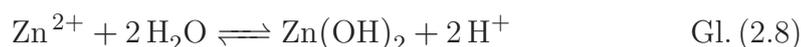
Für eine Zinkionenkonzentration von $c_{\text{Zn}^{2+}} = 1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ folgt:

$$E = -0,763 \text{ V} \quad \text{Gl. (2.7)}$$

Für eine Zinkionenkonzentration von $c_{\text{Zn}^{2+}} = 1 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ folgt ein Gleichgewichtspotential von $E = -0,822 \text{ V}$, für eine Zinkionenkonzentration von $c_{\text{Zn}^{2+}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ folgt ein Gleichgewichtspotential von $E = -0,879 \text{ V}$ und für eine Zinkionenkonzentration von $c_{\text{Zn}^{2+}} = 1 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ folgt ein Gleichgewichtspotential von $E = -0,940 \text{ V}$.

Das Ergebnis ist jeweils ein vom pH-Wert unabhängiges Potential.

Gleichgewicht 2



Der Wert für die thermodynamische Gleichgewichtskonstante errechnet sich aus der umgestellten Form von Gleichung 2.2:

$$k = \exp\left(\frac{-\Delta G_0}{R \cdot T}\right) = \left(\frac{64\,020 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}\right) = 1,64 \times 10^{11} \quad \text{Gl. (2.9)}$$

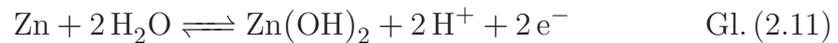
Durch Einsetzen der Gleichgewichtskonstante in das Massenwirkungsgesetz bei einer Konzentration von $c_{\text{Zn}^{2+}} = 1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ folgt aus der Konzentration der H^+ -Ionen der gesuchte pH-Wert:

$$k = \frac{c_{\text{Zn}^{2+}}}{(c_{\text{H}^+})^2} \rightarrow c_{\text{H}^+} = \sqrt{\frac{c_{\text{Zn}^{2+}}}{k}} = 2,47 \times 10^{-6} \equiv \text{pH} = 5.61 \quad \text{Gl. (2.10)}$$

Für eine Zn^{2+} Konzentration $c_{\text{Zn}^{2+}} = 1 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ folgt ein pH-Wert von 6.61, Zn^{2+} Konzentration $c_{\text{Zn}^{2+}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ folgt ein pH-Wert von 7.61 und für eine Zn^{2+} Konzentration von $c_{\text{Zn}^{2+}} = 1 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ein pH-Wert von 8.61.

Das Ergebnis ist ein vom Potential unabhängiger pH-Wert.

Gleichgewicht 3



ΔG_0 für die Gesamtreaktion folgt aus der Summe der Gibbschen Energien für die Produkte und die Edukte, die Bildung von Wasser und die Zersetzung von Zinkhydroxid. Die Gibbschen Energien für die Reaktion des Zink als Element ist definitionsgemäß null und die Reaktion der Protonen ist gemäß der Definition der Standardwasserstoffelektrode ebenfalls null:

$$\Delta G_0 = 2 \cdot (-237,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) + 558,03 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 83,23 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \text{Gl. (2.12)}$$

$$E_0 = \frac{-83\,230 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{2 \cdot 96\,485 \text{ As}\cdot\text{mol}^{-1}} = -0,431 \text{ V} \quad \text{Gl. (2.13)}$$

$$E = E_0 - 0,059 \text{ V} \cdot \text{pH} \quad \text{Gl. (2.14)}$$

Das Ergebnis ist ein pH-Wert abhängiges Potential.

Auf diese Weise kann unter Berücksichtigung aller Gleichgewichte eines Systems das entsprechende Pourbaix-Diagramm konstruiert werden [22, 27].

2.2 Ruhepotential

Als Ruhepotential wird das Potential der Arbeitselektrode relativ zu einer Referenzelektrode bezeichnet, welches stromlos gemessen wird. Befindet sich das Elektrode-Elektrolyt-System im Gleichgewicht wird das entsprechende Potential als Gleichgewichtspotential bezeichnet.

2.3 Korrosion

Kommt es bei einem metallischen Werkstoff zu einer Reaktion mit seiner Umgebung, die zu einer messbaren Veränderung des Werkstoffs und seiner Eigenschaften führt, handelt es sich um Korrosion. Mit der genauen Definition beschäftigt sich DIN EN ISO 8044 „Korrosion von Metallen und Legierungen - Grundbegriffe und Definitionen“ [28].

2.4 Passivierung

Die spontane oder gezielte Bildung einer Deckschicht auf einer Metalloberfläche in korrosiver Umgebung nennt man Passivierung. Diese Passivschicht bildet sich aus Korrosionsprodukten an der Metalloberfläche und hemmt oder verhindert die weitere Korrosion des Metall [29].

2.5 pH-Wert

Der pH-Wert wurde 1909 von Sørensen als Einheit für die Aktivität von Wasserstoffionen (potentia Hydrogenii) eingeführt. Der pH-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der Aktivität der Wasserstoffionen. In verdünnten Lösungen kann die Aktivität der Konzentration gleichgesetzt werden.

$$\text{pH} = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+}) \quad \text{Gl. (2.15)}$$

In wässriger Lösung existiert ein Wasserstoffion (Proton) nicht frei, weshalb das hydratisierte Proton oder korrekter die Aktivität der H_3O^+ -Ionen bei der pH-Messung in Betracht gezogen wird [30].

2.6 pD-Wert

Der pD-Wert ist äquivalent zum pH-Wert definiert, als negativer dekadischer Logarithmus der Aktivität der D_3O^+ -Ionen. Der pD-Wert kann ebenfalls wie der pH-Wert mit einer pH-Glaselektrode bestimmt werden, allerdings müssen zum gemessenen Wert 0.4 pH-Einheiten addiert werden um einen dem pH-Wert äquivalenten pD-Wert zu erhalten (siehe Gleichung 2.16). Dieser Unterschied wird auf Effekte in der äußeren Quellschicht der Glaselektrode zurückgeführt und wurde empirisch ermittelt [31–37].

$$\text{pD} = \text{pH}_{\text{gemessen}} + 0.4 \quad \text{Gl. (2.16)}$$

Zur Verwendung einer kommerziellen pH-Glaselektrode bei der dauerhaften Bestimmung von pD-Werten wird empfohlen, die pH-Elektrode zu trocknen und Brücken- sowie Bezugs elektrolyt durch deuterierte Elektrolyte zu ersetzen [38, 39].

2.7 pH-Glaselektrode

Das Prinzip der pH-Wert Messung mit Glaselektroden beruht auf der Ausbildung eines Grenzphasenpotentials zwischen der Lösung und der gequollenen

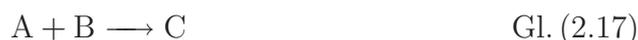
Glasschicht. Da die Messung eines Potentials nur gegen eine Referenzelektrode möglich ist, sind die meisten pH-Glaselektroden als Einstabmessketten aufgebaut. Zur Bestimmung des Grenzphasenpotentials ist ein Referenzsystem (meistens Ag|AgCl) in die pH-Elektrode integriert. Der Stromkreis wird über ein Diaphragma geschlossen. Die typischerweise für das Ag|AgCl-Referenzsystem eingesetzte Kaliumchloridlösung hat zusätzlich den Vorteil, dass die Überführungszahlen der Kalium- und der Chloridionen annähernd gleich groß sind. Somit kommt es nicht zur Ausbildung eines weiteren Potentials am Diaphragma [40–42].

2.8 Alkalifehler

Besonders in stark alkalischen Lösungen, in Gegenwart von kleinen Kationen wie Li^+ und Na^+ , zeigen pH-Glaselektroden eine nichtlineare Abweichung. Diese Querempfindlichkeit gegenüber Alkalimetallionen bei hohen pH-Werten wird Alkalifehler genannt [43, 44].

2.9 Reaktionsgeschwindigkeit

Möchte man eine Aussage über die Geschwindigkeit einer Reaktion machen, betrachtet man die zeitliche Änderung der Produkt- oder der Eduktkonzentration. Angenommen es liegt folgende Reaktion vor:



So gilt für die Reaktion folgendes Reaktionsgesetz, wobei Δc_A und Δc_B die Änderungen der Eduktkonzentrationen und Δc_C die Eduktkonzentration in der Zeit t zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit v_r genutzt werden kann:

$$v_R = -\frac{\Delta c_A}{\Delta t} = -\frac{\Delta c_B}{\Delta t} = \frac{\Delta c_C}{\Delta t} = k_r \cdot c_A \cdot c_B \quad \text{Gl. (2.18)}$$

- v_R : Reaktionsgeschwindigkeit
- Δc_A : Änderung der Konzentration der Komponente A
- Δt : Verstrichene Zeiteinheit
- k_r : Reaktionskoeffizient

Reagieren wie in dem gezeigten Beispiel zwei verschiedene Spezies miteinander, ist die Reaktionsgeschwindigkeit und somit der Reaktionskoeffizient k_r von der Konzentration beider Spezies abhängig. Dies ist eine Reaktion 2. Ordnung.

2.10 Röntgenbeugung

Trifft Röntgenstrahlung auf einen Kristall, so wird ein Großteil der Strahlung den Kristall ungehindert durchdringen. Ein geringer Teil der Strahlung wird von dem Kristall abgelenkt. Ursache für diese sogenannte Ablenkung, die Röntgenbeugung, ist die Reflexion an verschiedenen Gitter- oder Netzebenen innerhalb des Kristalls. Wenn die Bragg-Gleichung (2.19) erfüllt ist, kommt es unter dem entsprechenden Winkel zu konstruktiver Interferenz und eine Reflexion kann beobachtet werden (siehe Abbildung 2.2). Jede Netzebenenschar hat einen charakteristischen Netzebenenabstand d . Somit sind für die verschiedenen Beugungsordnungen n , die möglichen Winkel θ (bei der Wellenlänge λ) klar definiert und können zur Charakterisierung herangezogen werden [45].

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \quad \text{Gl. (2.19)}$$

- n : Beugungsordnung
- λ : Wellenlänge
- d : Abstand der Netzebenen
- θ : Interferenzwinkel

2.11 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Durch die Verwendung der elektrochemischen Impedanzspektroskopie können die dielektrischen Eigenschaften von elektrochemischen Systemen charakterisiert werden. Dabei wird die komplexe Impedanz, der Wechselstromwiderstand des Systems, bei logarithmisch äquidistanten Frequenzen mit Hilfe eines Potentiostaten mit Frequenzganganalysator bestimmt. Der Frequenzganganalysator misst den resultierenden Strom und die Phasenverschiebung zum sinoidalen Anregungspotential. Zur Auswertung der Impedanzspektren wird nun versucht, den Datenverlauf durch ein Ersatzschaltbild zu beschreiben, welches aus

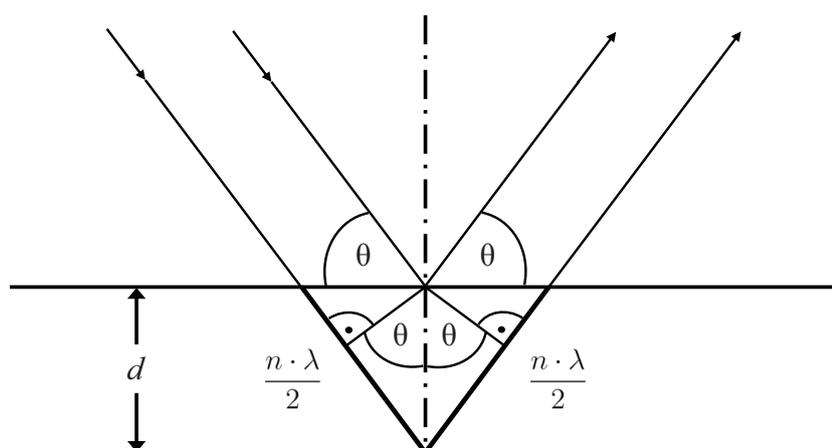


Abbildung 2.2: Schematischer Verlauf der Strahlengänge der Röntgenbeugung.

Parallel- und Reihenschaltungen von Ohmschen Widerständen, Kondensatoren und anderen Impedanzelementen besteht. Physikalische Eigenschaften des Systems können anschließend einzelnen Impedanzelementen zugeordnet werden.

Zwei gängige Darstellungsarten von Impedanzspektren sind die Nyquist- bzw. Argand-Darstellung und die Bode-Darstellung. In der Nyquist-Darstellung wird die Impedanz als komplexe Größe in der Gauß'schen Zahlenebene dargestellt. Es wird der negative Imaginärteil der Impedanz $-Z''$ über dem Realteil der Impedanz Z' aufgetragen. Die Impedanz Z kann wie folgt als komplexe Zahl dargestellt werden:

$$Z(\omega) = Z' + iZ'' \quad \text{Gl. (2.20)}$$

$$Z(\omega) = |Z|e^{i\varphi} \quad \text{Gl. (2.21)}$$

- $Z(\omega)$: Impedanz in Abhängigkeit von der Messfrequenz
- $|Z|$: Betrag der komplexen Impedanz
- Z' : Realteil der komplexen Impedanz
- Z'' : Imaginärteil der komplexen Impedanz
- φ : Phasenwinkel
- i : Komplexes Element

2.11 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Abbildung 2.3 zeigt die Nyquist-Darstellung für ein Schaltkreisäquivalent aus einer parallelen RC-Kombination und einem seriellen Widerstand. Die Werte der Impedanzelemente, die zur Simulation der Darstellung genutzt wurden, betragen: $R_1 = 1 \times 10^7 \Omega$, $C = 1 \times 10^{-9} \text{ F}$ und $R_2 = 5 \times 10^5 \Omega$. Aus dem Zusammenhang zwischen Real- und Imaginärteil der Impedanz ergibt sich ein Halbkreis. Wenn keine Phasenverschiebung auftritt, der Imaginärteil der Impedanz null ist, zeigt das System nur Eigenschaften eines Ohmschen Widerstandes. Dies ist in dem gezeigten Beispiel für zwei Bereiche der Fall. Der Betrag der Impedanz entspricht dann dem Widerstand R_2 bzw. der Summe aus den Widerständen R_2 und R_1 . Die Kapazität kann aus dem Betrag der Impedanz berechnet werden, wenn $-Z''$ maximal ist. Hier entspricht ω der Relaxationsfrequenz des RC-Schaltkreisäquivalents. Aus dieser ergibt sich die Relaxationszeit τ .

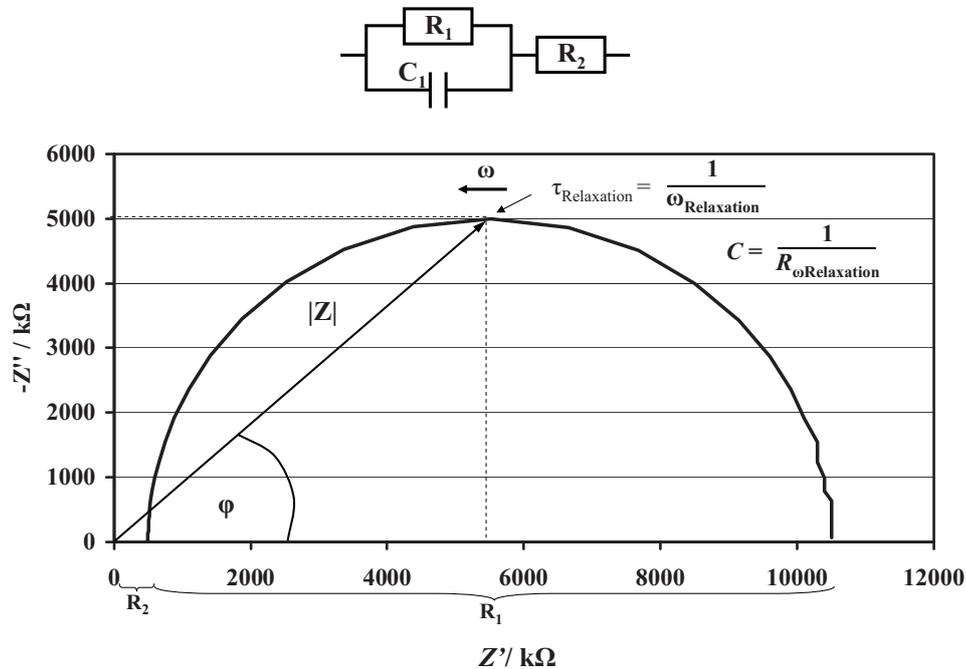


Abbildung 2.3: Abbildung der Nyquist-Darstellung für das ebenfalls abgebildete Äquivalenzschaltbild.

Die Impedanz eines Kondensators errechnet sich nach:

$$Z_C = \frac{1}{i \cdot \omega \cdot C} \quad \text{Gl. (2.22)}$$

Z_C : Impedanz des Kondensators
 ω : Kreisfrequenz
 C : Kapazität des Kondensators

Aus der Impedanz bei maximaler Phasenverschiebung kann im einfachsten Fall nach Umstellen von Gleichung 2.22 die Kapazität direkt berechnet werden. Bei komplexeren elektrischen Systemen, bei denen die Relaxationszeiten der beteiligten elektrischen Prozesse ähnlich sind, ist dies nicht möglich. Bei diesen Systemen muss zunächst eine Separierung der Prozesse über einen Datenfit, das heißt über die Anpassung der Impedanzfunktion eines geeigneten Äquivaltschaltkreises an die Messdaten, durchgeführt werden. Die Werte der Kapazitäten entsprechen dann den den Werten der Bauteile des Äquivaltschaltkreises.

In der Bode-Darstellung wird der Logarithmus des Betrages der Impedanz $|Z|$ und die Phasenverschiebung φ über dem Logarithmus der Frequenz aufgetragen. Abbildung 2.4 zeigt die Bode-Darstellung für ein paralleles RC-Schaltkreisäquivalent in Kombination mit einem seriellen Widerstand, wie es in Abbildung 2.3 dargestellt ist. Die Impedanz im Bereich der Plateaus entspricht den Werten der beteiligten Widerständen, bzw. der Summe der Widerstände. Die Frequenz, an der die negative Phasenverschiebung maximal ist entspricht der Frequenz, an der sich der Wendepunkt der Bode-Auftragung des Betrages der Impedanz befindet. Hier kann man die kapazitiven Eigenschaften eines einfachen Systems unter Verwendung von Gleichung 2.22 bestimmen [46–49].

Zum besseren Verständnis der in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse wird noch auf ein weiteres Impedanzelement, das Constant Phase Element (CPE) eingegangen. Eine elektrische Doppelschicht auf einer Elektrodenoberfläche kann durch ein paralleles RC-Glied beschrieben werden. Doch verhält sich diese Doppelschicht nicht zwingend wie ein reiner, sondern wie ein fehlerbehafteter Kondensator. Neben kapazitiven sind auch resistive Eigenschaften vorhanden. Dieses Verhalten kann mit einem CPE beschrieben werden. In der Nyquist-Darstellung führt ein paralleles R-CPE-Glied zu einer Stauchung des Halbkreises. Mit Gleichung 2.23 lässt sich die Impedanz für ein CPE beschreiben.

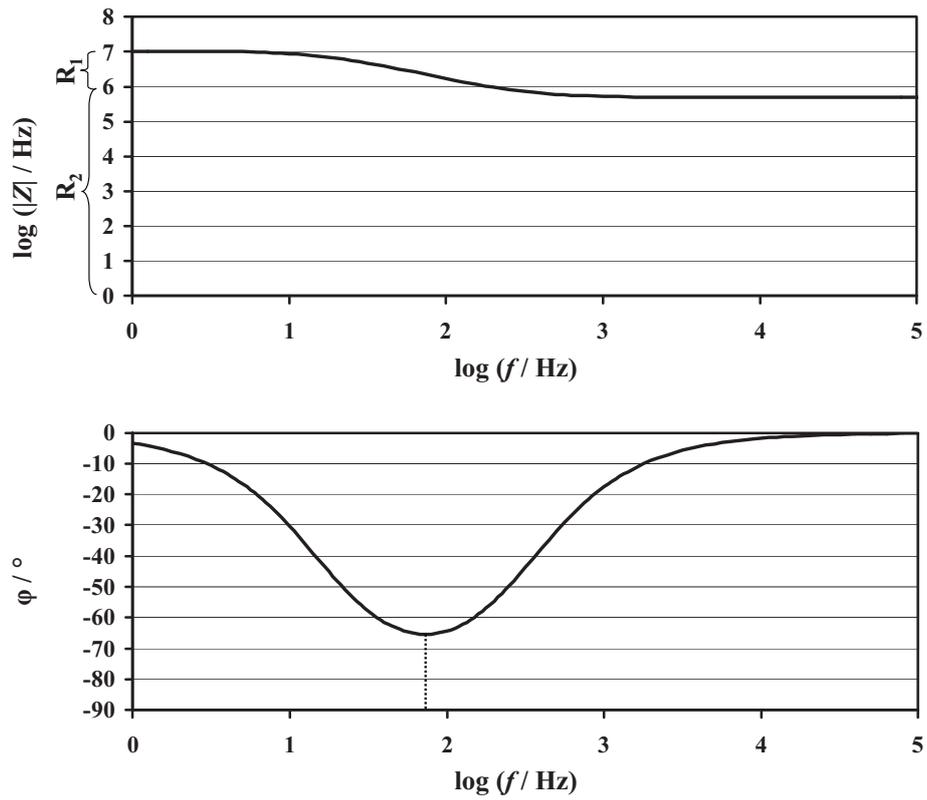


Abbildung 2.4: Abbildung der Bode-Darstellung des in Abbildung 2.3 gezeigten Äquivalentschaltkreises.

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(i \cdot \omega \cdot C)^\alpha} \quad \text{Gl. (2.23)}$$

Mit $\alpha = 0$ verhält sich das CPE wie ein reiner Ohmscher Widerstand und mit $\alpha = 1$ wie ein idealer Kondensator [50–52].

2.12 Konfokale Mikroskop-Optik

Die konfokale Mikroskop-Optik ermöglicht eine gezielte Verringerung der Schärfentiefe eines Mikroskops. Eine zusätzlich in den Strahlengang gebrachte konfokale Blende lässt nur Licht, welches aus der Fokusebene stammt zum Detektor. Abbildung 2.5 zeigt den schematischen Strahlenverlauf eines konfokalen Mikroskops. Die gestrichelte Linie zeigt den Strahlengang eines oberhalb der Fokalebene liegenden Punktes. Durch die konfokale Blende gelangt nahezu kein Licht, welches von diesem Punkt ausgeht zum Detektor. Diese Technik schafft die Möglichkeit einer dreidimensionalen Auflösung durch die vertikale Bewegung der Probe [53].

2.13 Raman-Spektroskopie

Bestrahlt man eine Probe mit Licht, so passiert ein Großteil der Photonen ungehindert eine transparente Probe oder wird von einer opaken Probe gestreut. Bei einem geringen Teil der Photonen kommt es zu elastischen Kollisionen mit Molekülen. Diese Photonen werden in alle Raumrichtungen gestreut, behalten aber ihre Energie und sind im Raman-Spektrum, einer energiedispersiven Auftragung der Intensität der Photonen, als Rayleigh-Streuung zu sehen. Mit einem noch geringeren Teil der eingestrahlten Photonen kommt es zu inelastischen Kollisionen, bei denen Energie zwischen den Molekülen und den Photonen übertragen wird. Wird bei der inelastischen Kollision ein Schwingungszustand im Molekül angeregt, verliert das Photon Energie und ist im Raman-Spektrum als Stokes-Linie zu sehen. Nimmt das Photon bei der Kollision Schwingungsenergie des Moleküls auf, ist dies als anti-Stokes-Linie zu sehen (siehe Abbildung 2.6 a). Die anti-Stokes-Linien haben in der Regel eine geringere Intensität als die

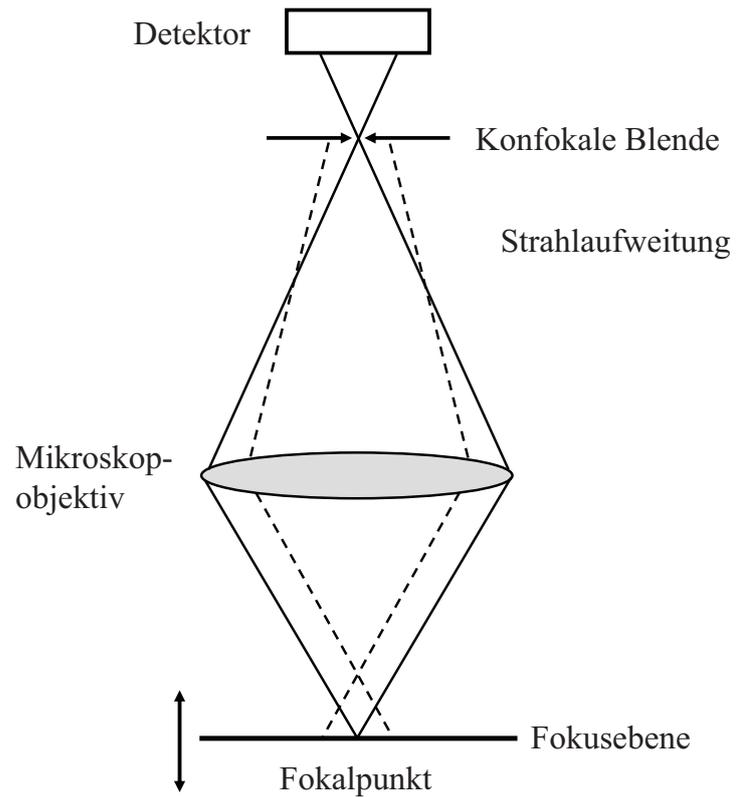


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Strahlengänge in einem konfokalen Mikroskop.

2 Grundlagen

Stokes-Linien, da die meisten Moleküle sich bei Raumtemperatur im Schwingungsgrundzustand befinden. Die Lage der Stokes- und anti-Stokes-Linien, relativ zur Rayleigh-Linie, entspricht nach Gleichung 2.24 der Energiedifferenz $\Delta E = E_1 - E_0$ der verschiedenen Schwingungszustände (siehe Abbildung 2.6 b) [54–57].

$$\Delta E = h \cdot \nu \quad \text{Gl. (2.24)}$$

ΔE : Energiedifferenz
 h : Planck'sches Wirkungsquantum
 ν : Frequenz des Photons

Aus 10^6 eingestrahlenen Photonen erhält man für eine transparente Probe ca. 10^3 Rayleigh-Photonen und 1 Raman-Photon.

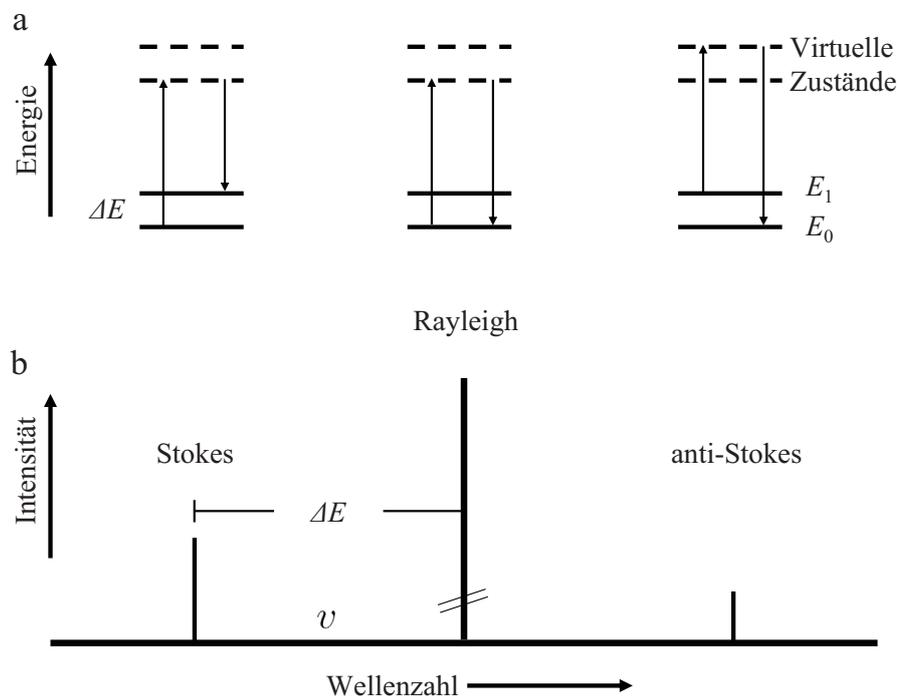


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Energiezustände im Ramanspektrum.

2.14 Konfokale Rasterlasermikroskopie

Bei einem konfokalen Rasterlasermikroskop wird das Licht eines Laser durch die Linsen des Mikroskops auf einen Punkt der Probe in der Fokusebene, den Fokalpunkt, fokussiert. Der Laser rastert die Probe nun Punkt für Punkt ab. Fluoreszenz- und Reflexionslicht der Probe werden durch das Objektiv zurück zum Detektor geleitet. Dabei bewirkt die fokale Blende, dass nur Licht, welches von der Fokusebene zurückgeworfen wird auch den Detektor erreicht. Wird die Probe in z-Richtung verschoben und in verschiedenen z-Ebene die Oberfläche abgescannt, kann eine dreidimensionale Intensitätsverteilung erstellt werden. Aus dieser wiederum kann nun ein Höhenprofil bzw. ein Falschfarbenbild der Oberfläche erzeugt werden (siehe auch 2.12) [58].

2.15 Molekülschwingungen von Wasser

Wasser (H_2O) ist ein nichtlineares Molekül aus drei Atomen. Die Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade berechnet sich nach Gleichung 2.25 wie folgt:

$$U = 3N - 6 \quad \text{Gl. (2.25)}$$

U : Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade

N : Anzahl der Atome im Molekül

Jedes Atom eines Moleküls kann sich in allen drei Raumrichtungen bewegen. Somit ergeben sich für die Atome eines Moleküls $3N$ Freiheitsgrade. Bewegen sich alle Atome in die gleiche Raumrichtung erfolgt eine Translation des gesamten Moleküls. Dies kann in drei Raumrichtungen erfolgen. Ein nichtlineares Molekül kann zusätzlich um die drei Raumachsen rotieren. Die verbleibenden $3N - (3 + 3)$ Freiheitsgrade sind Schwingungsfreiheitsgrade. Somit hat Wasser drei Schwingungsfreiheitsgrade [59].

Abbildung 2.7 zeigt schematisch Wassermoleküle, deren drei verschiedene Schwingungen mit Pfeilen dargestellt sind. Die Lage der Schwingungen ist ebenfalls angegeben. Abbildung 2.7 a deutet die symmetrische OH-Streckschwingung

2 Grundlagen

an und Abbildung 2.7 b die asymmetrische OH-Streckschwingung. Die OH-Biegeschwingung ist in Abbildung 2.7 c dargestellt [60–62]. Alle gezeigten Schwingungen sind ramanaktiv.

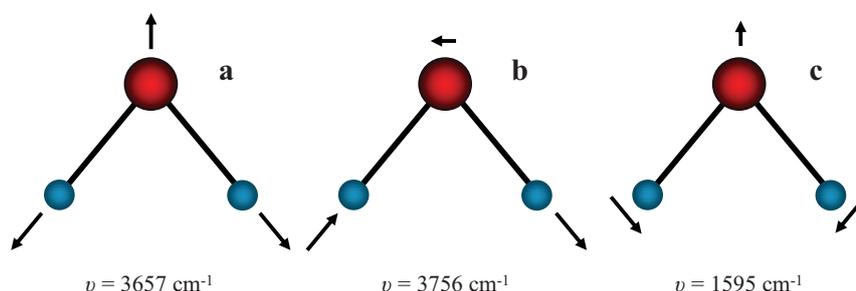


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung und Lager der a symmetrischen- und b asymmetrischen OH-Streckschwingung und c der Biegeschwingung des Wassermoleküls.

2.16 Programmierplattform LabVIEW

Bei LabVIEW handelt es sich um eine grafische Programmierplattform von National Instruments. Das Akronym steht für 'Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench' (Virtuelle Instrumentierungsoberfläche für Laboranwendungen). LabVIEW verknüpft die Datenfluss- und die strukturierte Programmierung in einer grafischen Programmierumgebung. Programme zur Auswertung von Daten oder zum Ansteuern von Hardware können bildhaft, wie die Beschreibung von dynamischen Abläufen in Blockschaltbildern verfasst werden.

3 Materialien und Methoden

3.1 Chemikalien

Zinkproben

Die Zinkproben mit den Abmessungen 13 x 13 mm wurden aus einem 1 mm dicken Zinkblech (Goodfellow; Cambridge, England) geschnitten. Das Probenmaterial hat nach Herstellerangaben eine Reinheit von 99,95%.

Vollentsalztes Wasser

Zur Herstellung sämtlicher wässriger Lösungen wurde das vollentsalzte Wasser aus der Ringleitung des Institutes verwendet, welches zusätzlich mit einem „behropur B5“ Wasservollentsalzer (Behr Labor-Technik; Düsseldorf) nachbehandelt wurde ($L = 0,7 \mu\text{S}$ bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$).

Pufferlösungen

Zum Kalibrieren des pH-Meters wurden Pufferlösungen (Metrohm; Herisau, Schweiz) mit den pH-Werten 4.0 und 9.0 genutzt. Hierbei handelt es sich um Biphthalatpuffer (pH = 4.0) und Boratpuffer (pH = 9.0). Die Genauigkeit ist mit ± 0.02 pH-Einheiten bei $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ angegeben.

Natronlauge

Eine 1 M Stammlösung wurde aus Titrisol Natronlauge für 1000 ml (Merck; Darmstadt) $c_{(\text{NaOH})} = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ hergestellt. Änderungen des Elektrolyt-pH-Wertes hin zu höheren, alkalischeren Werten wurden stets mit dieser (gegebenenfalls verdünnten) Lauge erreicht.

Schwefelsäure

Eine 1 M Stammlösung wurde aus Titrisol Schwefelsäure für 1000 ml (Merck; Darmstadt) $c_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ hergestellt. Änderungen des Elektrolyt-pH-Wertes hin zu niedrigeren, saureren Werten wurden stets mit dieser (gegebenenfalls verdünnten) Säure erreicht.

Salpetersäure

Das Ansäuern der ICP-Proben erfolgte mit 65%iger Salpetersäure 'pro analysi' (Merck; Darmstadt).

Natriumsulfat

Die Herstellung der 0,1 M Natriumsulfatlösung erfolgte mit Natriumsulfat 'pro analysi' (Merck; Darmstadt).

Deuteriertes Wasser

Das in dieser Arbeit verwendete deuterierte Wasser (Merck; Darmstadt) hat einen Deuterierungsgrad von mindestens 99,9%.

Deuterierte Natronlauge

Um den pD-Wert des deuterierten Wassers zu erhöhen, wurde deuterierte Natronlauge, die als 30%ige Lösung von Natriumdeuteriumoxid in D_2O vorlag (Merck Schuchardt; Hohenbrunn) verwendet. Der Deuterierungsgrad liegt bei 99,5%.

Gesättigte Zinkatlösung

Gesättigte, alkalische Zinkatlösung wurde durch Ausfällen von Zinkhydroxid aus gesättigter Zinksulfatlösung mit Natronlauge, welches anschließend abfiltriert und in 1 M Natronlauge im Überschuss zugegeben wurde, hergestellt. Lösungen mit einem pH-Wert unterhalb von 14 wurden durch Verdünnung und abschließendes Filtrieren dieser Lösung eingestellt.

3.2 Technische Geräte

Rasterelektronenmikroskop

Alle in dieser Arbeit gezeigten rasterelektronenmikroskopischen Abbildungen wurden mit einem LEO 1550 VP (Zeiss; Oberkochen) aufgenommen. Es wurde sowohl der 'InLense' als auch der 'MPSE' (Multi Pressure Secondary Electron) Detektor genutzt. Der InLense Detektor erzeugt hochaufgelöste Abbildungen der Oberfläche, während der seitlich zur Probe angebrachte MPSE-Detektor topologische Informationen der Probe abbildet. Die gezeigten Abbildungen wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 10 kV aufgenommen.

Röntgendiffraktometer

Die in dieser Arbeit gezeigten Röntgendiffraktogramme wurden mit einem Bruker AXS mit Kupfer-Röhre (Cu $K\alpha$ Strahlung) aufgenommen. Die angelegte Beschleunigungsspannung lag bei 40 kV, die Aufnahmen wurden unter einem Einstrahlwinkel von $0,5^\circ$ angefertigt.

Analytische Ionennachweise

Zink wurde analytisch mittels Inductively-Coupled-Plasma Mass-Spectrometry (ICP-MS, Induktiv gekoppeltes Plasma mit Massenspektrometrie), unter Verwendung einer Perkin Elmer Sciex ICP-MS Elan 6100 DAC plus (Perkin Elmer; Waltham, MA, USA) durchgeführt. Die Proben wurden für die ICP-Messungen gemäß EN ISO 11885 [63] mit konzentrierter Salpetersäure angesäuert.

Konfokales Rasterlasermikroskop

Die in dieser Arbeit gezeigten konfokalen rasterlasermikroskopischen Aufnahmen wurden mit einem Leica ICM 1000 (Leica Microsystems; Heidelberg) erstellt. Das ICM 1000 liefert eine maximale Auflösung von 640×512 Pixel \times 12 Bit. Die optische Auflösung beträgt in x-/y- Richtung $0,3 \mu\text{m}$ und in z-Richtung $0,5 \mu\text{m}$. Belichtet wurden die Proben mit einem Helium-Neon-Laser mit einer Wellenlänge von $\lambda = 632 \text{ nm}$ und einer Leistung von $P = 1 \text{ mW}$).

Konfokales Laser-Ramanspektrometer

Untersuchungen zur Ramanaktivität wurden mit einem konfokalen Laser-Ramanspektrometer Dilor LabRam 1b SA (Jobin Yvon; Villeneuve d'Ascq, Frankreich) durchgeführt. Das LabRam 1b ist mit einem Olympus XB40 Mikroskop, einem holographischen Notchfilter und zwei Interferenz-Gittern ausgerüstet. Als Lichtquellen stehen ein Helium-Neon-Laser ($\lambda = 632 \text{ nm}$, $P_{max} = 17 \text{ mW}$) und ein Argon-Ionen-Laser ($\lambda = 514 \text{ nm}$, $P_{max} = 35 \text{ mW}$) zur Verfügung. Im konfokalen Modus liegt die Auflösung in z-Richtung bei $1 \mu\text{m}$.

Potentiostat

Für alle elektrochemischen Experimente wurde ein Ivium CompactStat (IVIUM Technologies; Eindhoven, Niederlande) verwendet. Der CompactStat ist ein portables elektrochemisches Interface mit Frequenzganganalysator und Bipotentiostat. Die maximale Ausgangsspannung ist mit $\pm 7,5 \text{ V}$ und der maximale Strom mit $\pm 30 \text{ mA}$ angegeben. Der Eingangswiderstand ist $> 100 \text{ G}\Omega$. Impedanzspektren können in einem Frequenzbereich von $10 \mu\text{Hz}$ bis 2 MHz aufgenommen werden.

Elektrische Kolbenbürette

Die Zugabe der Lauge für die automatische Einstellungen des Elektrolyt-pH-Wertes wurde mit einer elektrischen Kolbenbürette Titronic Universal (Schott-Geräte GmbH; Ludwigshafen) realisiert. Die eingesetzte Kolbenbürette ist mit einem 20 ml DURAN (Borsilikatglas) - Zylinder ausgestattet, der ein minimales Zugabevolumen von $0,01 \text{ ml}$ ermöglicht. Die Dosiergenauigkeit beträgt $0,15\%$. Über die integrierte RS-232 Schnittstelle können alle Funktionen der Titronic Universal von einem PC gesteuert werden.

pH-Meter

Messungen des pH-Wertes wurden mit einem Digital-pH-Meter E632 (Metrohm AG; Herisau, Schweiz) in Verbindung mit einer pH-Glaselektrode durchgeführt. Die Ausgangsspannung des Analogausgangs liegt zwischen -700 mV und $+700 \text{ mV}$, wobei das untere Potential einen pH-Wert von 0.0 und das obere Potential den Wert $\text{pH} = 14.0$ darstellt.

pH-Glaselektrode

Die eingesetzte pH-Glaselektrode ist eine Unitrode mit Festschliffdiaphragma (Metrohm AG; Herisau, Schweiz) und integriertem Pt 1000 Temperatursensor. Der vom Hersteller angegebene Messbereich erstreckt sich von $\text{pH} = 0.0$ bis $\text{pH} = 14.0$. Diese pH-Elektrode ist besonders für den Einsatz in alkalischen Lösungen geeignet. Als Brücken- und als Bezugs elektrolyt wurde 3 M Kaliumchlorid-Lösung verwendet.

Multifunktions-Datenerfassungsmodul

Zur Aufnahme und Ausgabe von analogen und digitalen Signalen mit dem PC wurde ein NI USB-6009 Datenerfassungsmodul (National Instruments Corporation; Austin, TX, USA) eingesetzt. Das USB-6009 verfügt über vier differentielle Analogeingänge mit 14-bit-Auflösung, zwei Analogausgänge mit 12-bit-Auflösung und 12 Digitale-I/O-Kanäle.

Referenzelektrode

Bei der verwendeten Referenzelektrode handelt es sich um eine LL ISE Ag|AgCl|3 M KCl-Referenzelektrode (Metrohm AG; Herisau, Schweiz). Diese Referenzelektrode zeichnet sich durch eine hohe Signalstabilität aus, welche durch die Verwendung eines Gel-Bezugs elektrolyten (3 M Kaliumchloridlösung) und eines wartungsarmen und unempfindlichen Festschliffdiaphragmas erreicht wird. Diese Referenzelektrode wurde bei allen elektrochemischen Experimenten und Messungen verwendet. Das Potential wird mit $E = -0,207 \text{ V}$ bezogen auf die Standard-Wasserstoffelektrode angegeben.

Gegenelektrode

Bei elektrochemischen Versuchen mit dem Impedanz-Titrator (siehe Abschnitt 3.3) wurde eine Gold-Gegenelektrode (Stefan Müller - Laborglastechnik; Düsseldorf) verwendet. Der freiliegende Golddraht hat einen Durchmesser von $d = 1 \text{ mm}$ und eine Länge von $l = 40 \text{ mm}$. In der in-situ Ramanzelle (siehe Abschnitt 3.4) wurden zwei Golddrähte mit einem Durchmesser von $d = 1 \text{ mm}$ als Gegenelektroden verwendet, dabei kamen die Golddrähte jeweils auf einer Länge von $l = 40 \text{ mm}$ mit dem Elektrolyt in Kontakt.

3.3 Versuchsaufbau - Der Impedanz-Titrator

Um pH-Wert abhängige elektrochemische Experimente durchzuführen, wurde der im folgenden beschriebene Versuchsaufbau realisiert. Dabei wurde von Anfang an darauf geachtet, dass die elektrochemische Zelle leicht aus dem Gesamtaufbau zu entfernen und somit gut zu reinigen ist. Ein in der Entwicklungsumgebung LabVIEW geschriebene Steuer- und Datenerfassungssoftware bietet Zugriff auf sämtliche Funktionen des Aufbaus und ermöglicht so die Durchführung von automatisierten Messreihen. Abbildung 3.1 gibt schematisch den Versuchsaufbau wieder.

Das Datenerfassungsmodul ist über eine USB-Schnittstelle mit einem PC verbunden. An die Analogeingänge des Datenerfassungsmoduls sind der Analogausgang des pH-Meters, das Ausgangssignal des Messverstärkers des Pt 1000 Temperatursensors und das Triggersignal des elektrochemischen Interface angeschlossen. Zwei Relais werden über die Digitalausgänge angesprochen, über die der Magnetprüher ein- und ausgeschaltet, und ein Magnet-Gasventil geöffnet und geschlossen werden können. Die Kolbenbürette ist über die RS-232 Schnittstelle mit dem PC verbunden. Einzelheiten zu den verwendeten Komponenten finden sich in Abschnitt 3.2. Die Anschlüsse des elektrochemischen Interface sind wie folgt verbunden: Die Probe im Probenhalter (kontaktiert mit einem Messing-Gewindestab) ist mit dem Anschluss WE (working electrode; Arbeitselektrode), die Referenzelektrode mit dem Anschluss RE (reference electrode; Referenzelektrode) und die Gold-Gegenelektrode mit dem Anschluss CE (counter electrode; Gegenelektrode) verbunden. Zusätzlich ist die Probe noch an den Anschluss S (shield; Abschirmung) angeschlossen. Die pH-Elektrode, die Luggin-Kapillare mit der Referenzelektrode, die Gegenelektrode, der Probenhalter, der Gaseinlass und der Einlass für Natronlauge sind durch entsprechende Bohrungen im Deckel in die Zelle eingelassen. Der einstellbare Überlauf sorgt auch bei Zugabe von Natronlauge für ein konstantes Volumen in der Zelle [64].

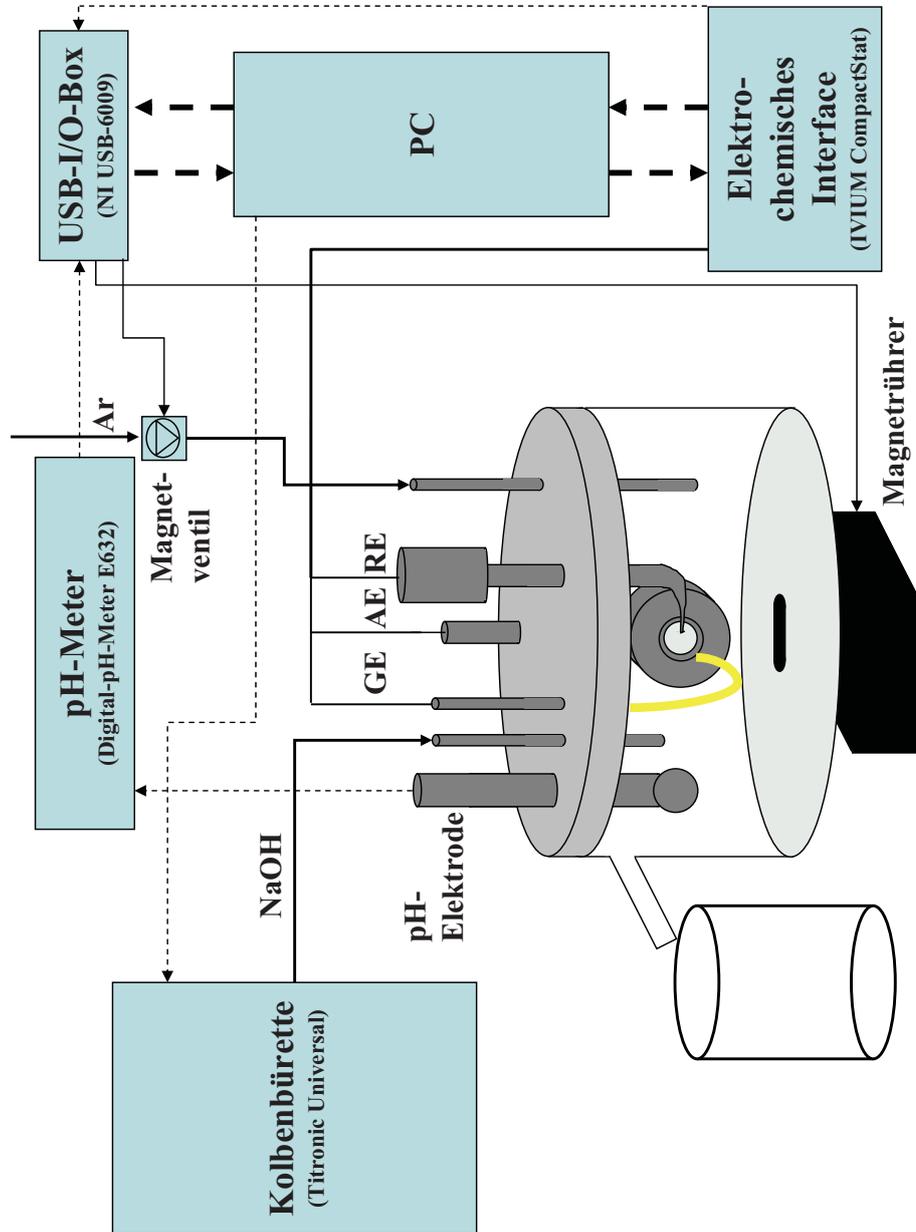


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus.

3.3.1 Probenhalter

Abbildung 3.2 zeigt eine Maßzeichnung des Probenhalters. Rechts ist die Probenaufnahme abgebildet und links der zur Fixierung der Probe konzipierte Stempel. Auf der oberen Bildhälfte sind die Querschnitte und auf der unteren Bildhälfte die Aufsichten zu sehen. Die Probe wird mittig in die Probenaufnahme gelegt und mit dem Stempel fixiert, der mit vier M4 x 25 Kunststoffschrauben und entsprechenden Muttern an der Probenaufnahme befestigt wird. Der Probenraum wird durch Dichtungen am Stempel und unterhalb der Probe abgedichtet. Kontaktiert wird die Probe mit einem Messing-Gewindestab der durch die Aufnahme des Probenhalters geschraubt wird und somit die Probe seitlich kontaktiert. Die Fläche der Probe, die mit dem Elektrolyt in Kontakt kommt ist $A = 0,79 \text{ cm}^2$. Der Probenhalter wird durch eine Bohrung im Deckel der elektrochemischen Zelle (siehe hierzu auch 3.3.2) geschoben und mit einer M10 Kunststoffmutter gekontert.

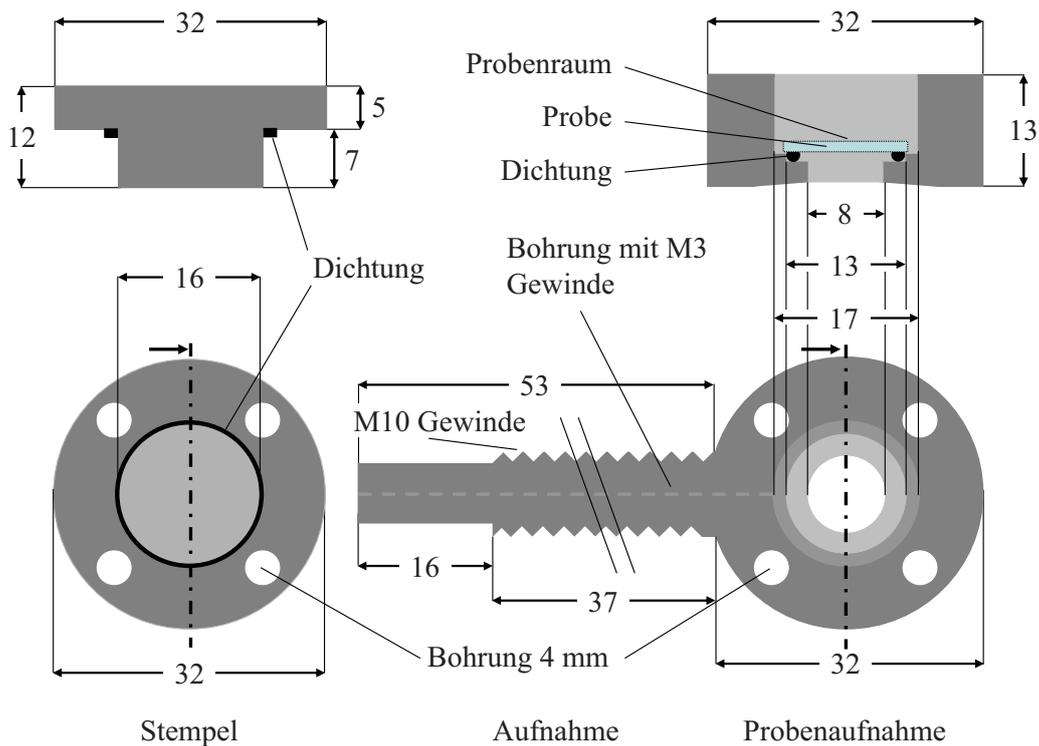


Abbildung 3.2: Maßzeichnung des Probenhalters. Alle Angaben in Millimeter.

3.3.2 Aufbau der elektrochemischen Zelle

Die elektrochemische Zelle (Stefan Müller - Laborglastechnik; Düsseldorf) wurde aus Glas gefertigt, die Seitenwand ist doppelwandig ausgeführt und mit Schlauchanschlüssen versehen, sodass die Zelle temperiert werden kann. Gegenelektrode, pH-Elektrode, Luggin-Kapillare, Probenhalter, Gaseinlass und der Einlass für Natronlauge werden durch Bohrungen im Deckel in den Elektrolyt eingetaucht. Alle Ein- und Auslässe werden durch M3 Kunststoffschrauben in den Bohrungen im Deckel fixiert. Sowohl der Deckel als auch die Halterung für die Glaszelle wurden aus PVC gefertigt. In die Halterung der Glaszelle wurde ein Magnetrührer eingelassen. Abbildung 3.3 zeigt eine Maßzeichnung der Zelle und des Deckels. Auf der linken Seite ist der Deckel und auf der rechten Seite ist die Glaszelle zu sehen. In der oberen Bildhälfte befinden sich jeweils Querschnitte und in der unteren Bildhälfte befinden sich Aufsichten.

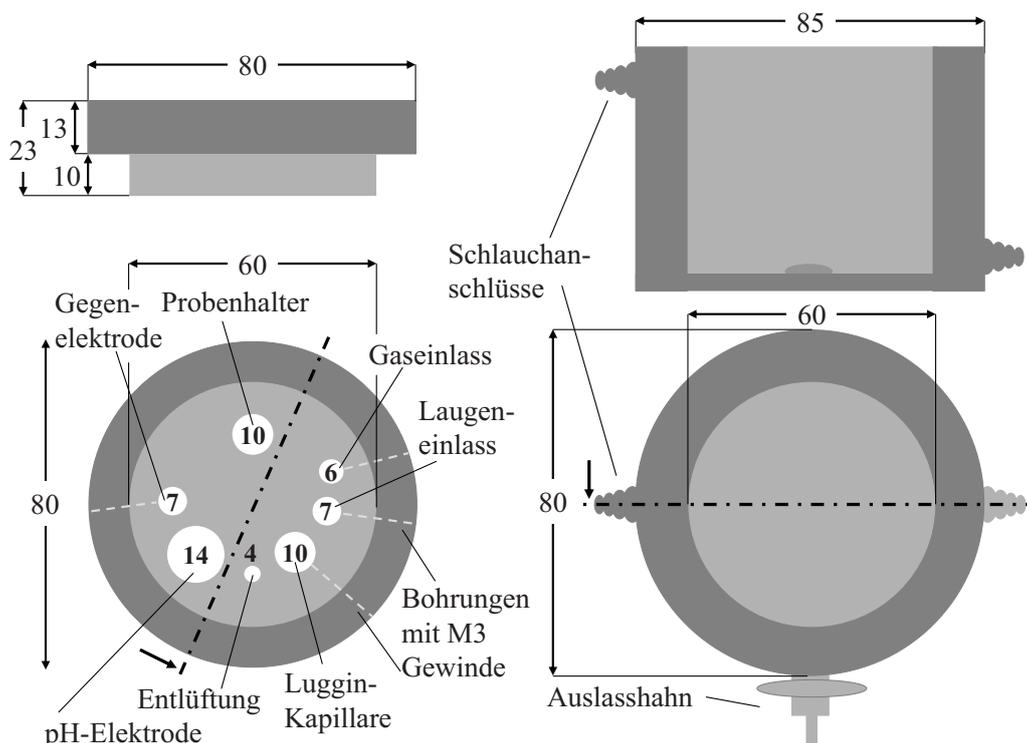


Abbildung 3.3: Maßzeichnung der elektrochemischen Zelle und des zugehörigen Deckels. Alle Angaben in Millimeter.

3.3.3 Steuerungssoftware

Die in der Entwicklungsumgebung LabVIEW geschriebene Steuerungs- und Datenerfassungssoftware ermöglicht es, sämtliche Funktionen des zuvor beschriebenen Versuchsaufbaus vom PC aus zu steuern. Alle erfassten Daten können mit dem PC ausgelesen, elektrochemische Messungen mit dem IVIUM Compact-Stat initiiert und verschiedene, im folgenden näher beschriebene automatisierte Messreihen durchgeführt werden. Der in Abschnitt 2.8 theoretisch beschriebene Alkalifehler wurde experimentell bestimmt (siehe hierzu Abschnitt 4.1). Die entsprechende Ausgleichsfunktion wurde in die Steuerungssoftware integriert, sodass ab einem pH-Wert von 12.0 der korrigierte pH-Wert auf der Bedienoberfläche, dem Frontpanel des LabVIEW Programms, abgelesen werden kann. Zu jeder Messreihe wird automatisch eine Log-Datei geschrieben, in die vor jeder elektrochemischen Messung aktuelle Daten wie Datum, Uhrzeit, Temperatur des Elektrolyten, gemessener pH-Wert, Zugabevolumen der Kolbenbürette und der korrigierte pH-Wert geschrieben werden. Vor dem Start einer Messreihe muss die gewünschte Messmethode als gespeichertes 'Ivium Method File' (.imf-Datei) vorliegen.

Abbildung 3.4 zeigt das Frontpanel, das Graphical User Interface des LabVIEW Programms. Blau umrandet sind die einstellbaren Parameter. Die Konzentration der vorliegenden Base, das Zellvolumen und die Anzahl der Messpunkte. Über zwei Schieberegler werden Start- und End-pH-Wert geregelt, wobei angezeigt wird, ob die gewünschten pH-Werte unter den gegebenen Parametern eingestellt werden können. Daten, die das Programm misst oder errechnet, sind Violett umrandet. Die Temperatur des Elektrolyten, der korrigierte pH-Wert, die pH-Schrittweite bei Messungen mit automatischer pH-Wertänderung, der nächste einzustellende pH-Wert und das errechnete Zugabevolumen für die nächste pH-Wertänderung werden angezeigt. Der grün umrandete Bereich enthält Schaltflächen für die manuelle Bedienung der Kolbenbürette. Diese ermöglichen es, voreingestellte Volumina zuzugeben und die Kolbenbürette neu zu befüllen. Das kleinste Zugabevolumen beträgt 0,01 ml. Rot umrandet sind die Bedienelemente zum Ein- und Ausschalten des Magnetrührers und zum Öffnen und Schliessen des Gasventils sowie die Anzeige, ob eine elektrochemische Messung aktiv ist. Der Bereich zum Starten und Modifizieren der automatisierten Messreihen, welche im Folgenden näher beschrieben sind, ist Orange umrandet.

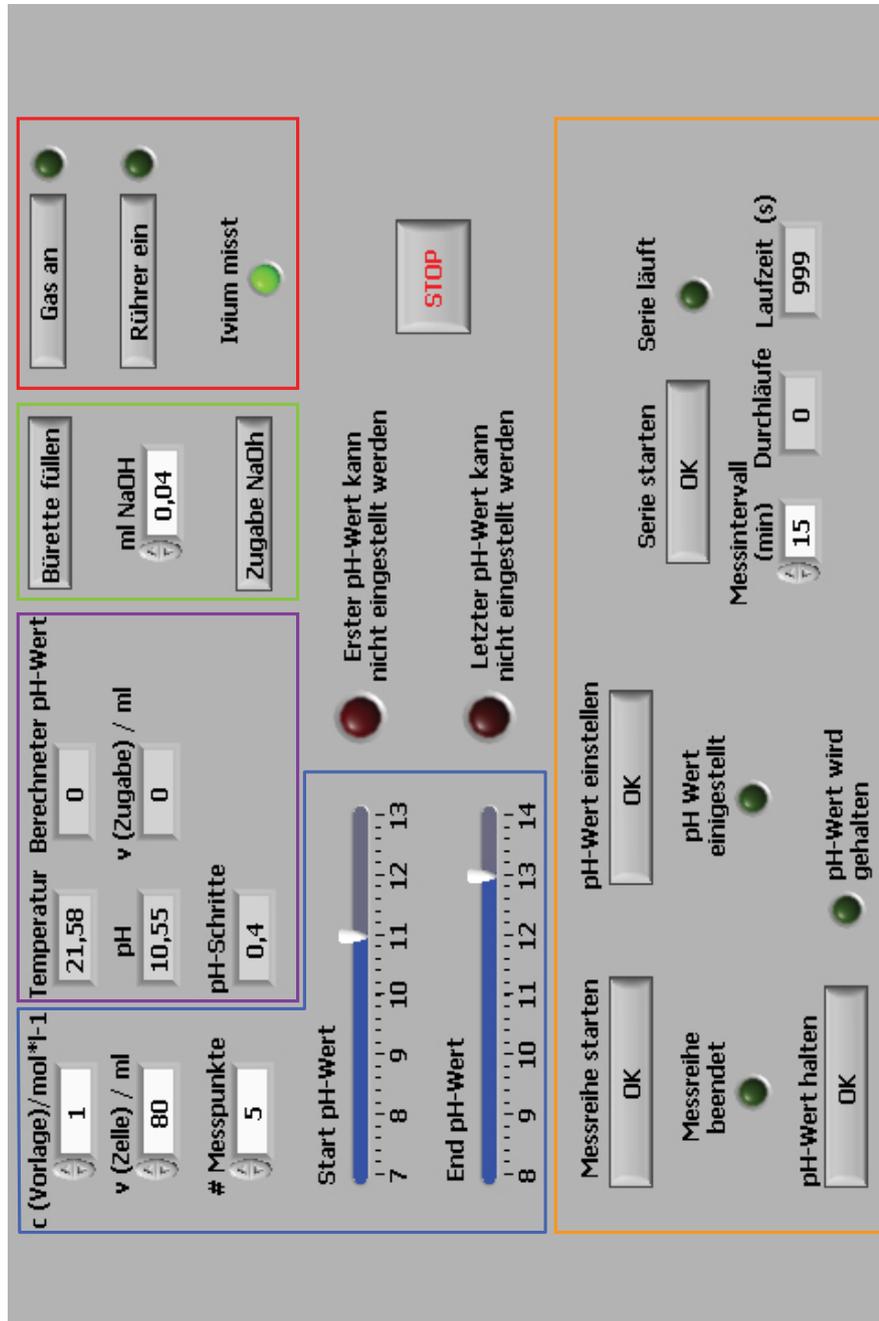


Abbildung 3.4: Frontpanel (GUI) des LabVIEW Programms.

3.3.4 Automatisierte Programmabläufe

pH-Messreihe

Dieses Unterprogramm ermöglicht es, eine bestimmte Messung bei verschiedenen pH-Werten durchzuführen. Vor Beginn des Unterprogramms muss vom Benutzer der Start- und der End-pH-Wert, sowie die Anzahl der Messpunkte angegeben werden. Das Programm zeigt die errechnete pH-Schrittweite an und, ob unter den aktuellen Parametern (Zellvolumen, Konzentration der Lauge, aktueller pH-Wert, minimales Zugabevolumen, maximales Zugabevolumen), die Einstellungen umgesetzt werden können. Das Unterprogramm wird mit betätigen der Schaltfläche 'Messreihe starten' gestartet. Der Benutzer wird zuerst nach der Messmethode, dem Speicherort und dem Dateinamen für die Daten gefragt. Wird der Dateiname bestätigt, beginnt das Unterprogramm. Der Start-pH-Wert wird selbstständig eingestellt, eine Log-Datei mit den aktuellen Parametern geschrieben und anschließend wird die Messung gestartet. Sobald die Messung beendet ist, wird der nächste pH-Wert eingestellt, die Log-Datei mit den entsprechenden Daten ergänzt, und erneut eine Messung gestartet. Das Unterprogramm läuft, bis der gewählte End-pH-Wert erreicht und die Messung beendet ist. Dies wird durch das entsprechende Signal 'Messreihe beendet' angezeigt.

pH-Wert einstellen

Diese Unterprogramm stellt selbstständig den als Start-pH-Wert gewählten pH-Wert ein. Das Programm zeigt dabei an, ob es möglich ist, den gewählten pH-Wert unter den aktuellen Parametern einzustellen. Es wird durch Betätigen der 'pH-Wert einstellen' Schaltfläche gestartet und endet, wenn der entsprechende pH-Wert erreicht ist. Dies wird durch die 'pH-Wert eingestellt' Anzeige signalisiert.

Serien-Messungen

Vor dem Start dieser Funktion muss das gewünschte Zeitintervall für die Messungen eingegeben werden. Nach dem Betätigen der 'Serie starten' Schaltfläche wird der Benutzer nach der gewünschten Messmethode, dem gewünschten Speicherort und dem Dateinamen für die Daten gefragt. Wenn der Dateiname bestätigt wurde, beginnt das Unterprogramm. Es schreibt eine Log-Datei mit den

aktuellen Parametern, startet eine Messung nach der gewählten Messmethode des Ivium CompactStat, wartet bis das eingestellte Zeitintervall verstrichen ist, ergänzt die Log-Datei und startet die Messung erneut, bis die 'Serie Starten' Schaltfläche erneut betätigt wird. Vor dem Starten einer neuen Messung wird überprüft, ob die vorhergehende Messung bereits beendet ist. Sollte dies nicht der Fall sein, wird die neue Messung erst nach Beendigung der vorhergehenden Messung begonnen. In diesem Fall wurde das Zeitintervall vom Benutzer zu kurz gewählt. Die Änderung im Versuchsablauf wird in der Log-Datei protokolliert.

Messungen bei konstantem pH-Wert

Dieses Unterprogramm ermöglicht elektrochemische Experimente bei einem konstanten pH-Wert, wenn während des Versuchs OH^- -Ionen verbraucht werden. Nach Betätigen der 'pH-Wert halten' Schaltfläche wird der Benutzer nach der gewünschten Messmethode, dem Speicherort und dem Dateinamen für die Daten gefragt. Der beim Beginn des Unterprogramms aktuelle pH-Wert des Elektrolyten wird während des Experiments gehalten. Mit den Standardeinstellungen wird alle 20 Minuten der pH-Wert gemessen und zusammen mit weiteren aktuellen Parametern in eine Log-Datei geschrieben. Sollte dieser um 3% unter den pH-Wert bei Versuchsbeginn gefallen sein (und eine Anpassung mit den aktuellen Parametern möglich sein), wird die entsprechende Menge Natronlauge zugegeben um den ursprünglichen pH-Wert wieder einzustellen. Jede Stunde wird die zuvor gewählte elektrochemische Messung gestartet. Dieses Unterprogramm läuft so lange, bis die 'pH-Wert halten' Schaltfläche erneut betätigt wird.

Programmstruktur

Die Steuerungssoftware des Impedanz-Titrators ist modular aufgebaut. Die Hauptroutine, eine sich permanent wiederholende Schleife, liest die Analogsignale aus der USB-I/O-Box (Temperatur und pH-Wert) aus und stellt sie im Frontpanel dar. Der pH-Wert wird ab einem Wert von 12.0 um den Alkalifehler korrigiert. Digitale Signale werden ausgelesen (Triggersignal des Ivium CompactStat) und ausgegeben (schalten der Relais für den Magnetrührer und das Gasventil). Des Weiteren dient die Hauptroutine zur Verarbeitung der benutzerspezifischen Einstellung und zum verwalten timergesteuerter Abläufe. Die einzelnen Unterprogramme, die die eigentlichen Messreihen steuern, werden ebenfalls aus

3 Materialien und Methoden

der Hauptroutine heraus initiiert. Dabei greifen die verschiedenen Unterprogramme, die sich durch den Einsatz von verschiedenen Variablen unterscheiden, auf die gleichen Subroutinen zurück. So wird zum Beispiel die Subroutine, die eine elektrochemische Messung mit dem Ivium CompactStat initialisiert, von allen Unterprogrammen, mit denen Messungen durchgeführt werden, genutzt. Eine weitere, global genutzte Subroutine, errechnet das zum Einstellen eines bestimmten pH-Wertes nötige Volumen an Lauge, formuliert den Befehl zur Zugabe des errechneten Volumens und sendet diesen an die Kolbenbürette.

Im folgenden sind die Flussdiagramme für die Unterprogramme 'pH-Messreihe' und 'pH-Wert halten' dargestellt. Das in Abbildung 3.6 blau hinterlegte Element zum einstellen des pH-Wertes, entspricht der in Abbildung 3.5, ebenfalls blau hinterlegten Sequenz.

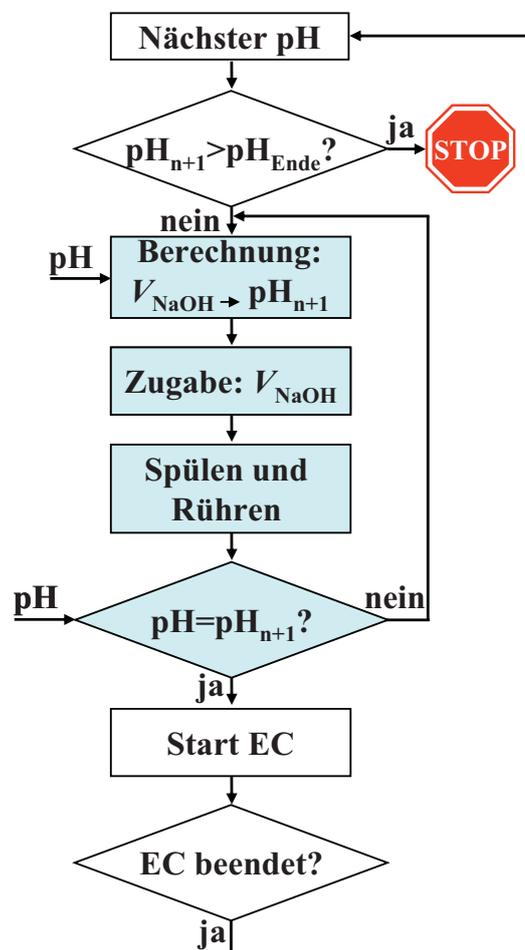


Abbildung 3.5: Flussdiagramm für das Unterprogramm 'pH-Messreihe'.

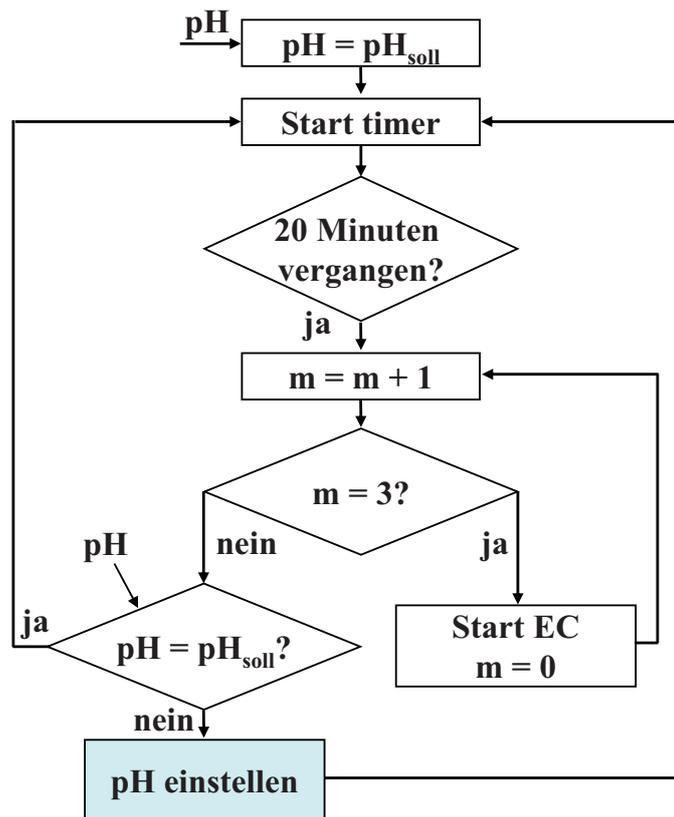


Abbildung 3.6: Flussdiagramm für das Unterprogramm 'Messungen bei konstantem pH-Wert'.

3.4 Elektrochemische in-situ Ramanzelle

Um in-situ ramanspektroskopische und elektrochemische Experimente kombinieren zu können, wurde die im folgenden beschriebene in-situ Ramanzelle entwickelt. Um für elektrochemische Experimente eine flexiblere Handhabung der Elektroden und einen höheren Elektrolytdurchfluss zu realisieren, wurden die vorhandene Zelle modifiziert. Die seitlichen Bohrungen in der Elektrolytkammer wurden auf 1,5 mm, und die seitlichen Gewinde im oberen Gehäuse auf M4-Gewinde erweitert. Zudem wurde das Volumen der Reaktionskammer vergrößert, um eine effektivere Elektrolytzirkulation zu gewährleisten. Die Probenaufnahme wurde ebenfalls an die vorhandenen Zinkproben angepasst.

Abbildung 3.7 zeigt eine Maßzeichnung der modifizierten Ramanzelle. Das Innere der Zelle besteht aus der Elektrolytkammer, auf deren Oberseite ein optisches Fenster eingelassen wurde. Auf den jeweils gegenüberliegenden Seiten befinden sich zwei bzw. drei Bohrungen mit einem Durchmesser von 1,5 mm. Von der Unterseite wird die Elektrolytkammer mit einem Probenhalter abgeschlossen. Elektrolytkammer und Probenhalter sind aus Teflon gefertigt und bilden zusammen mit dem optischen Fenster den inneren Teil der Ramanzelle. Dieser passt genau in den aus Aluminium gefertigten oberen Teil des Gehäuses. Der untere Teil des Gehäuses, der Stempel, ist ebenfalls aus Aluminium gefertigt. Mit acht M4-Innensechskantschrauben können die beiden Gehäuseteile zusammengeschraubt werden. Durch den so erzeugten Druck werden die inneren Teflonteile gegeneinander abgedichtet. Die Probe wurde zusätzlich mit Silikonkautschuk zum Probenhalter hin abgedichtet. In den Seiten des Gehäuses befinden sich, passgenau zu den Bohrungen in der Elektrolytkammer, Bohrungen mit M4-Gewinde. Mit M4-Kunststoffschrauben, die von aussen in das Gehäuse der Zelle geschraubt werden, werden die Löcher in der Elektrolytkammer abgedichtet. Durch zentrale Bohrungen in den Kunststoffschrauben können verschiedene Elektroden über Luggin-Kapillaren oder als μ -Elektroden an die Elektrolytkammer angeschlossen werden [65, 66]. Diese Bohrungen können auch als Ein- oder Auslässe für Elektrolyte genutzt werden. Mittig im Stempel befindet sich ebenfalls eine Bohrung mit M4-Gewinde, durch die die Probe, zum Beispiel mit einem, in eine Kunststoffschraube eingelassenen Golddraht, kontaktiert werden kann.

Abbildung 3.8 zeigt eine Fotografie der elektrochemischen in-situ Ramanzelle. In der Mitte der Zelle ist die Probe zu erkennen. Rechts und links von der

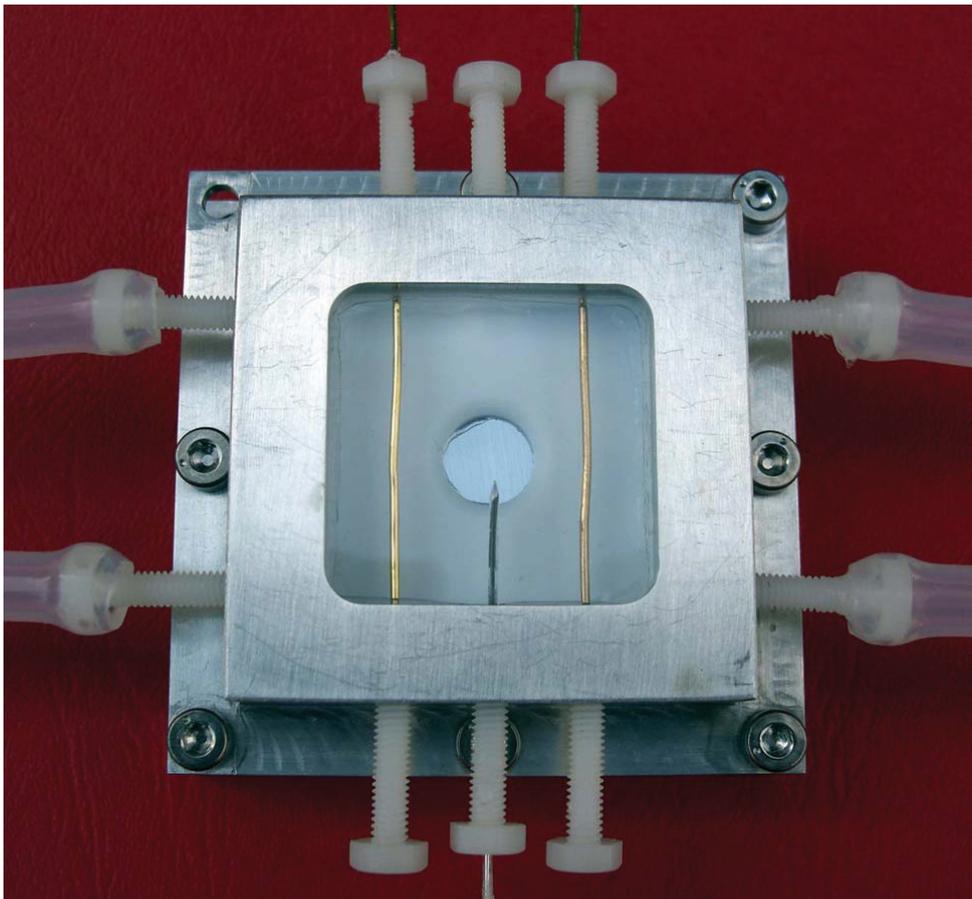


Abbildung 3.8: Fotografie der elektrochemischen in-situ Ramanzelle.

im Elektrolyten gelöstes CO_2 zur Bildung einer passiven Zinkhydroxycarbonat-schicht führen kann. Das pH-Meter wurde vor jedem Versuch mit einer Zweipunktmessung bei den pH-Werten 4.0 und 9.0 kalibriert, um die Linearität der pH-Glaselektrode über einen weiten Bereich zu nutzen.

3.6 Datenfit

Um aus den Daten der impedanzspektroskopischen Messungen die Widerstands- und Kapazitätswerte des Systems ermitteln zu können, wurden die Daten entsprechend dem entwickelten Ersatzschaltbild gefittet. Die Datenfits wurden mit der Software 'QuickFit' durchgeführt. QuickFit simuliert und fittet Impedanzspektren auf Basis der komplexen Impedanzfunktionen von Schaltkreisäquivalenten durch Variation der Werte der entsprechenden Bauteile und Minimierung der Abweichung von Messdaten nach dem Modell der Complex Nonlinear Least Squares CNLS [67–69].

4 Ergebnisse

4.1 Bestimmung des Alkalifehlers

Für die verwendete pH-Glaselektrode wurde der Alkalifehler (siehe hierzu auch Abschnitt 2.8) bestimmt. Ausgehend von einer 1 M Natronlauge wurden Verdünnungen mit den theoretischen pH-Werten von 11.0 bis 14.0 in 0.5 pH-Schritten hergestellt und der pH-Wert unter Verwendung der pH-Glaselektrode bestimmt. Die ermittelten pH-Werte sind in Abbildung 4.1 in Abhängigkeit von den theoretischen pH-Werten dargestellt. Der Datenverlauf wurde mit einem Polynom dritten Grades nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gefittet und kann mit der Gleichung 4.1 beschrieben werden. Der Datenfit ist in Abbildung 4.1 als rote Kurve dargestellt.

$$y = -0,0106 \cdot x^3 + 0,3017 \cdot x^2 - 1,7711 \cdot x + 8,0167 \quad \text{Gl. (4.1)}$$

Mit der folgenden Umkehrfunktion (Gleichung 4.2) kann der reelle pH-Wert aus dem gemessenen pH-Wert errechnet werden:

$$y = 0,086 \cdot x^3 - 2,963 \cdot x^2 + 35,042 \cdot x - 130,37 \quad \text{Gl. (4.2)}$$

Der Alkalifehler, also die Abweichung des gemessenen pH-Wertes vom tatsächlichen pH-Wert, macht sich ab einem pH-Wert von 12.0 bemerkbar. Gleichung 4.2 ist in das LabVIEW- Mess- und Steuerprogramm integriert; alle von dem Programm angezeigten pH-Werte werden ab einem Wert von 12.0 entsprechend korrigiert.

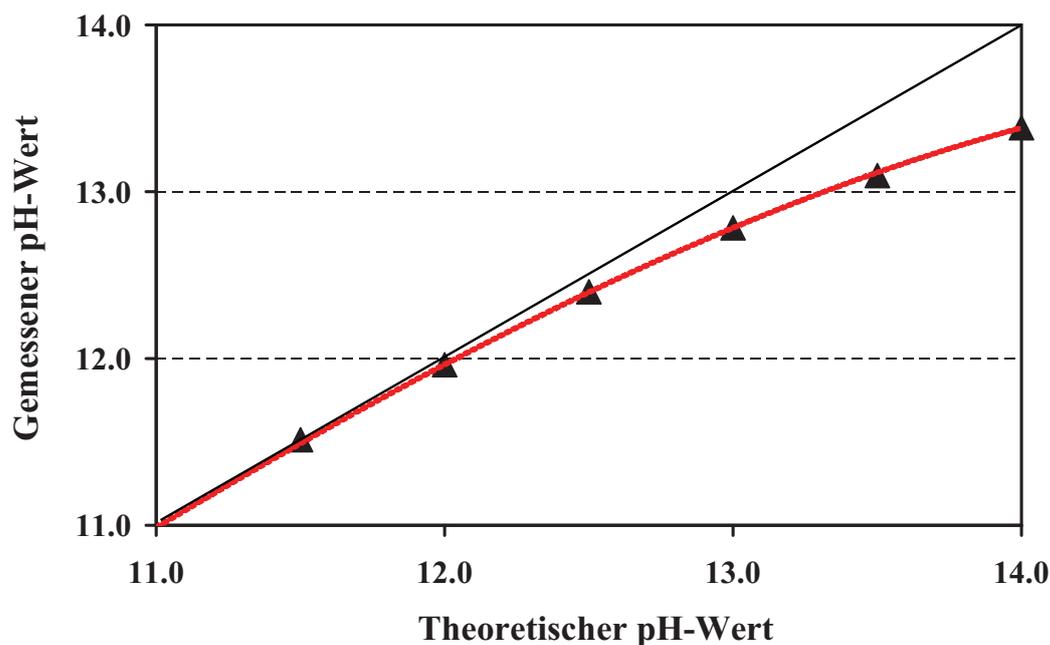


Abbildung 4.1: Abweichung der gemessenen von den theoretischen pH-Werten.

4.2 Elektrochemische Untersuchungen

4.2.1 pH-Abhängigkeit des Ruhepotentials

Das in Abschnitt 2.1 vorgestellte Pourbaix-Diagramm für Zink zeigt die theoretische Abhängigkeit des Gleichgewichtspotentials vom pH-Wert.

Elektrochemische Untersuchungen haben gezeigt, dass das Gleichgewichtspotential von Zink in alkalischer Umgebung von dieser Theorie abweicht [23]. Diese Beobachtungen können darauf zurück zu führen sein, dass sich das System nicht im Gleichgewicht befindet. Eine weitere Erklärung könnte ein unvollständiges Modell liefern, dass zur Erstellung des Pourbaix-Diagramms herangezogen wurde. In diesem Fall könnte auch eine im Pourbaix-Diagramm nicht beachtete Phase zu den beschriebenen Beobachtungen führen. Aus diesen Gründen wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit für das stromlos gemessene Potential eines Systems der Begriff Ruhepotential verwendet. In dem pH-Bereich von $\text{pH} = 12.0$ bis $\text{pH} = 13.0$ weichen die Ruhepotentiale des Zink-Elektrolyt-Systems stark von den theoretischen Werten des Pourbaix-Diagramms ab. Des Weiteren sind die Ruhepotentialtransienten nicht konstant, sondern zeigen in ihrem Verlauf

einen Anstieg von mehreren 100 mV. Mit dem zuvor beschriebenen Impedanz-Titrator und dem Messprogramm 'pH-Messreihe' wurden die Ruhepotentiale des Zink-Elektrolyt-Systems in einem pH-Bereich von 11.6 bis 13.2 bestimmt. Es wurden über den gesamten pH-Bereich die Ruhepotentialtransienten in 0.4 pH-Abständen in ruhendem Elektrolyten untersucht, um den pH-Bereich von Interesse einzuschränken. In weiteren Versuchen wurde der Bereich, in dem der beschriebene Effekt auftritt, in 0.15 pH-Schritten genauer untersucht.

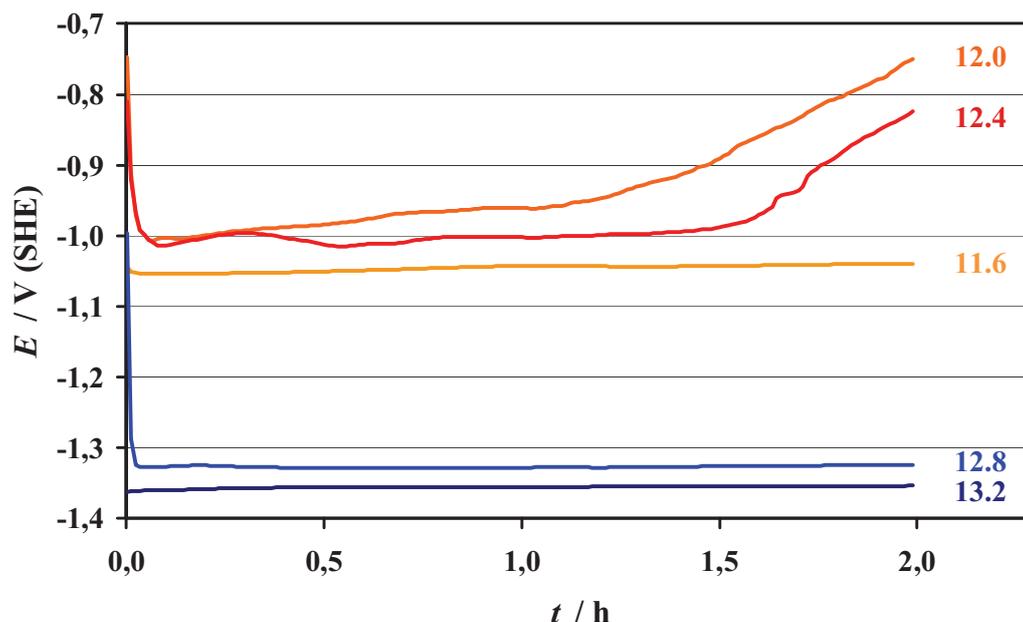


Abbildung 4.2: Ruhepotentialtransienten des Zink-Elektrolyt-Systems bei verschiedenen alkalischen pH-Werten.

Abbildung 4.2 zeigt exemplarisch fünf Ruhepotentialtransienten, aufgenommen in Lösungen mit verschiedenen pH-Werten über einen Zeitraum von zwei Stunden. Die Ruhepotentialtransienten bei den pH-Werten 12.0 und 12.4 zeigen in ihrem Verlauf den zuvor beschriebenen Anstieg.

Aus den Ergebnissen dieser automatisierten Bestimmungen der Ruhepotentialtransienten kann der pH-Bereich, in dem die Ruhepotentiale in ihrem Verlauf nicht den theoretischen Werten entsprechen, auf einen pH-Bereich zwischen 12.0 und 12.7 bestimmt werden. Der Anstieg der Ruhepotentialtransienten legt die Vermutung nahe, dass nach dieser Änderung, das Ruhepotential des Systems nicht mehr durch ein Zink-Elektrolyt-Gleichgewicht bedingt wird.

4.2.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Um die vermutete Veränderung des Zink-Elektrolyt-Systems zu bestätigen und zu charakterisieren, wurden in definierten Zeitabständen elektrochemische Impedanzspektren aufgenommen. Unter Verwendung des Messprogramms 'Serien Messung' des Impedanz-Titrators, wurden in Abständen von 20 Minuten die Ruhepotentiale registriert und elektrochemische Impedanzspektren von 1×10^4 Hz bis 1×10^{-2} Hz, mit einer Amplitude von 10 mV ausgehend vom Ruhepotential, mit 5 Messungen pro Dekade aufgenommen. Um während der elektrochemischen Messungen den pH-Wert des Systems bestimmen zu können und einen Gradienten des pH-Wertes zwischen der Probe und der pH-Glaselektrode zu vermeiden, wurde in den folgenden Versuchen der Elektrolyt fortwährend leicht gerührt.

In gerührtem Elektrolyten zeigt das Ruhepotential des Systems einen sprunghaften Anstieg innerhalb von 30 Minuten, nachdem die Zinkprobe mit dem Elektrolyten in Kontakt kam. Abbildung 4.3a zeigt exemplarisch den Betrag der Impedanz des Zink-Elektrolyt-Systems nach dem Anstieg des Ruhepotentials in Abhängigkeit von der Frequenz. Die zugehörigen frequenzabhängigen Phasenverschiebungen sind in Abbildung 4.3b dargestellt. Der jeweils eingezeichnete Pfeil in den präsentierten Bode-Darstellungen zeigt die zeitliche Veränderung an. Diese Ergebnisse stammen aus einer Messreihe, in der über einen Zeitraum von 120 Stunden hinweg 360 Impedanzspektren aufgenommen wurden. Der Übersichtlichkeit halber ist nur jedes dreißigste Spektrum dargestellt. Zusätzliche Informationen zur elektrochemischen Impedanzspektroskopie finden sich in Abschnitt 2.11.

Im Bereich von Frequenzen höher 10^3 Hz liegen die Widerstandswerte des Systems um 50Ω . Zu niedrigeren Frequenzen hin folgt ein Anstieg auf ein Plateau in einem Bereich von 10^{-1} Hz bis 10^{-2} Hz. Dieses Plateau befindet sich bei $5 \text{ k}\Omega$ und verschiebt sich mit der Zeit zu immer höheren Widerstandswerten. Es sind nur ein Wendepunkt und zwei Plateaus in den aufgenommenen Impedanzspektren in der Bode-Darstellung zu erkennen. Dieser Verlauf lässt sich durch ein paralleles R-C-Glied oder ein paralleles R-CPE-Glied, in Kombination mit einem seriellen Widerstand beschreiben.

Die Lage des Maximalwertes der Phasenverschiebungen ändert sich ebenfalls mit der Zeit. Die Phase verschiebt sich maximal um -80° . In der Nyquist-Auftragung hat das Impedanzspektrum des untersuchten Systems den Verlauf eines gestauchten Halbkreises. Ein R-C-Glied würde als Halbkreis in der

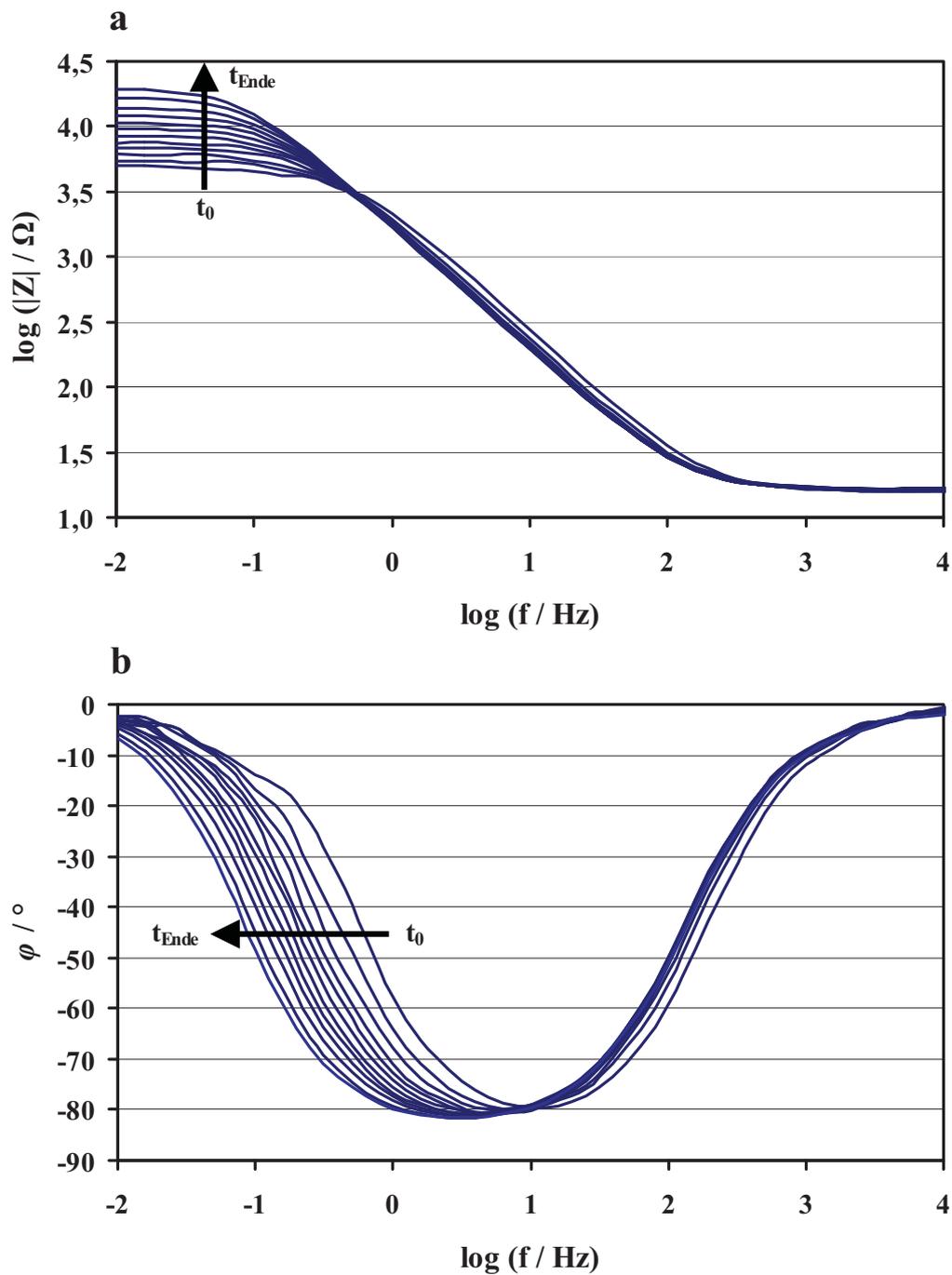


Abbildung 4.3: Exemplarische Darstellung der Impedanzspektren in der Bode-Auftragung. Abbildung a zeigt den Betrag der Impedanz und Abbildung b die Phasenverschiebung.

4 Ergebnisse

Nyquist-Auftragung erscheinen, ein gestauchter Halbkreis lässt sich durch ein R-CPE-Glied beschreiben. Die gemessenen Impedanzspektren lassen auf ein Ersatzschaltbild schließen, wie es in Abbildung 4.4 dargestellt ist.

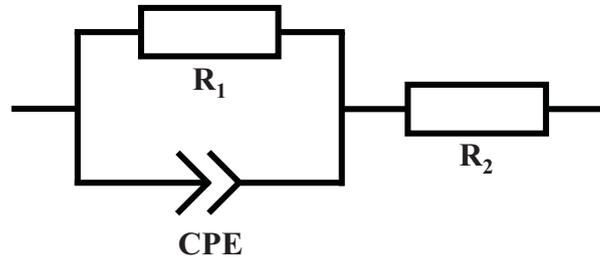


Abbildung 4.4: Ersatzschaltbild für das untersuchte System.

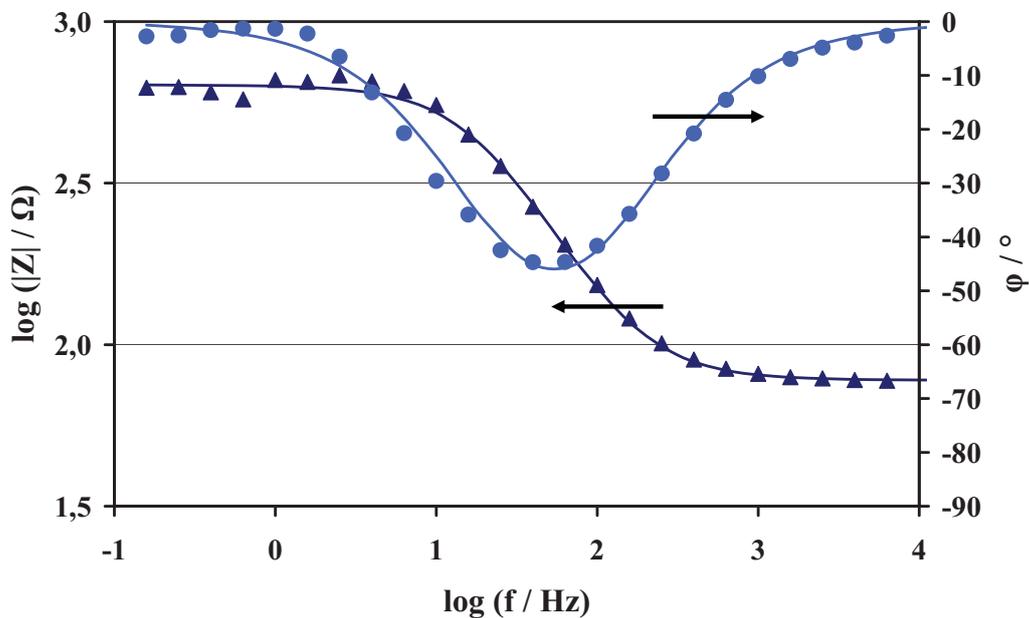


Abbildung 4.5: Exemplarische Darstellung eines Impedanzspektrums vor dem Potentialanstieg in der Bode-Darstellung. Die durchgezogene Linie zeigt den gefitteten Datenverlauf.

In Abbildung 4.5 ist exemplarisch ein Impedanzspektrum vor dem Anstieg des Ruhepotentials in der Bode-Darstellung zu sehen. Die gemessenen Datenpunkte der Impedanz sind als Kreise, die der Phasenverschiebung als Dreiecke dargestellt. Die durchgehenden Linien zeigen den berechneten Verlauf. Im oberen Frequenzbereich hat der Betrag der Impedanz einen Wert um 60Ω . Zu niedrigeren Frequenzen hin folgt ein verrauschtes Plateau. Der Betrag der Impedanz schwankt in einem Bereich von 1 Hz bis 10^{-1} Hz um einen Wert von 600Ω .

Die maximale Phasenverschiebung von -45° bei 40 Hz ist geringer und im Vergleich zu Impedanzspektren nach dem Anstieg des Ruhepotentials, zu höheren Frequenzen hin verschoben. Der Verlauf der Impedanz lässt darauf schließen, dass sich das System während der Messung veränderte, da im Bereich niedriger Frequenzen die Impedanzwerte ab- und wieder zunehmen.

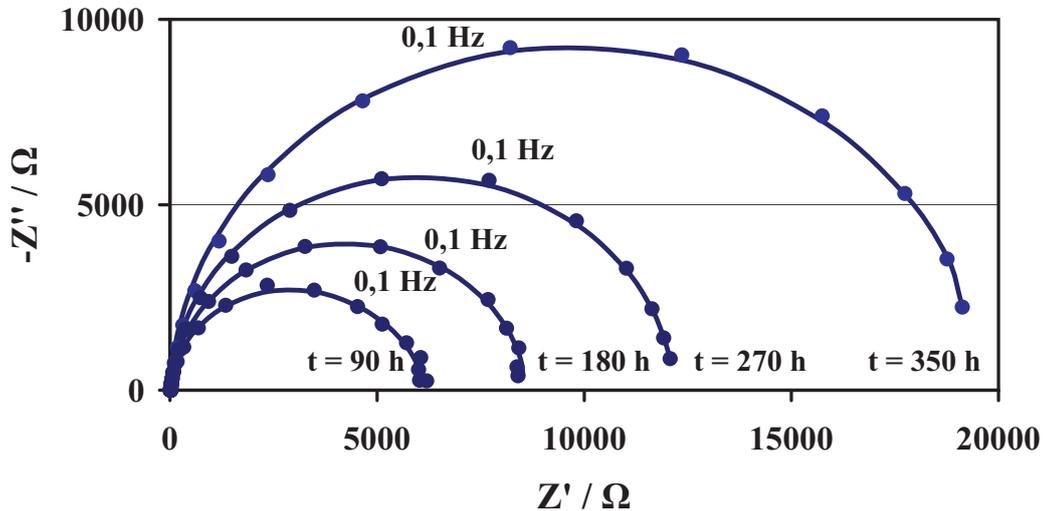


Abbildung 4.6: Darstellung vier ausgewählter Impedanzspektren in der Nyquist-Darstellung. Messwerte sind als Punkte und der Datenfit als durchgezogene Linie abgebildet.

Um aus den gemessenen Impedanzspektren auf die Widerstandswerte des Systems schließen zu können, wurden die Impedanzspektren mit dem in Abbildung 4.4 gezeigten Ersatzschaltbild gefittet. Abbildung 4.6 zeigt exemplarische vier Impedanzspektren in der Nyquist-Darstellung, die nach dem sprunghaften Anstieg des Ruhepotentials aufgenommen wurden. Die gemessenen Daten sind als Punkte dargestellt, die errechneten Spektren als durchgehende Linien. Es ist eine sehr gute Übereinstimmung der gemessenen Daten und der Datenfits für die vier abgebildeten Spektren zu erkennen.

4.3 Arbeitshypothese

Als Erklärung für die Beobachtungen aus [23] und den bisherigen Beobachtungen dieser Arbeit ist es sinnvoll, für die folgenden elektrochemischen Messungen an dem Zink-Elektrolyt-System in alkalischen Lösungen eine Arbeitshypothese

4 Ergebnisse

zu erstellen. Das Ruhepotential des Zink-Elektrolyt-Systems steigt in einem Bereich von $\text{pH} = 12.0$ bis $\text{pH} = 12.7$ in weniger als 30 Minuten sprunghaft um einige Hundert Millivolt an. Die Impedanzspektren des Systems unterscheiden sich in ihrem Verlauf vor und nach dem Anstieg des Ruhepotentials, die Impedanz bei niedrigen Frequenzen steigt auf über den zehnfachen Wert an. Die auf Grundlage des vorgestellten Ersatzschaltbildes gefitteten Daten decken sich sehr gut mit den gemessenen Ergebnissen, wobei sich für das α des Constant Phase Elements (vgl. hierzu Gleichung 2.23) innerhalb der ersten 60 Minuten des Versuchs, Werte von $0,95 \pm 0,015$ ergeben. Die Datenfits zeigen einen im zeitlichen Verlauf ansteigenden Widerstand R_1 , des Schichtwiderstandes. Dieser Anstieg, im Zusammenhang mit dem sprunghaften Anstieg des Ruhepotentials, steht im Einklang mit der Annahme, dass sich eine geschlossene Deckschicht auf der Zinkoberfläche bildet. Das Ruhepotential der Deckschicht ist verschieden von dem Gleichgewichtspotential des Zink-Elektrolyt-Systems.

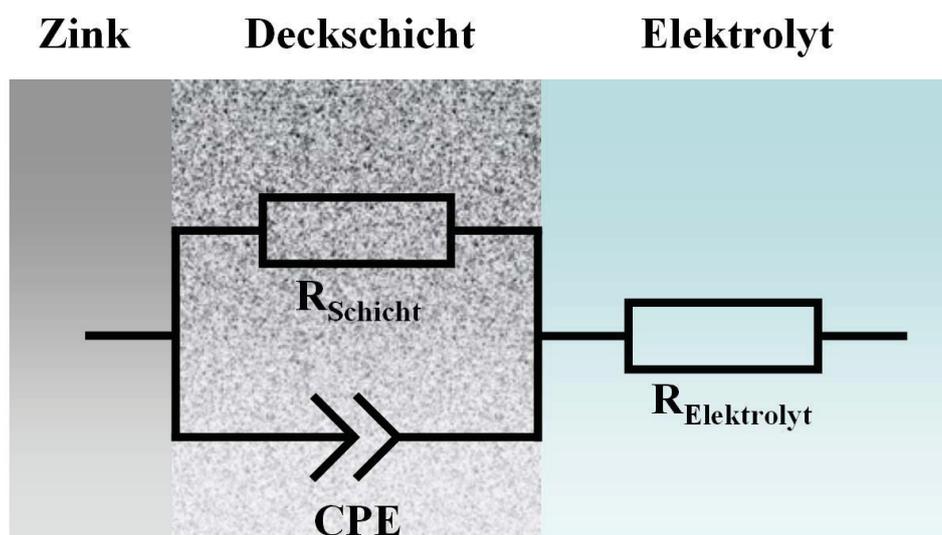


Abbildung 4.7: Vorgeschlagenes Ersatzschaltbild mit Zuordnung der Elemente zum realen System.

In diesem Fall könnten die Elemente des vorgeschlagenen Ersatzschaltbildes wie in Abbildung 4.7 dargestellt, den physikalischen Größen des realen Systems zugeordnet werden. Die beschriebenen Effekte konnten nur zwischen $\text{pH} = 12.0$ und $\text{pH} = 12.7$ beobachtet werden. Folglich wird dieser pH-Bereich als Stabilitätsbereich der vermuteten Deckschicht angenommen.

4.4 Transientenbestimmung

In Abbildung 4.8 sind die Transienten für den flächenbezogenen Widerstand, das Ruhepotential und den pH-Wert für eine vermutete Schichtbildung, die in diesem Beispiel bei einem pH-Wert von 12,6 initiiert wurde, dargestellt. In rot ist der Verlauf des Widerstandes, in dunkelblau der Verlauf des Ruhepotentials und in hellblau der Verlauf des pH-Wertes über einen Zeitraum von 36 Stunden dargestellt.

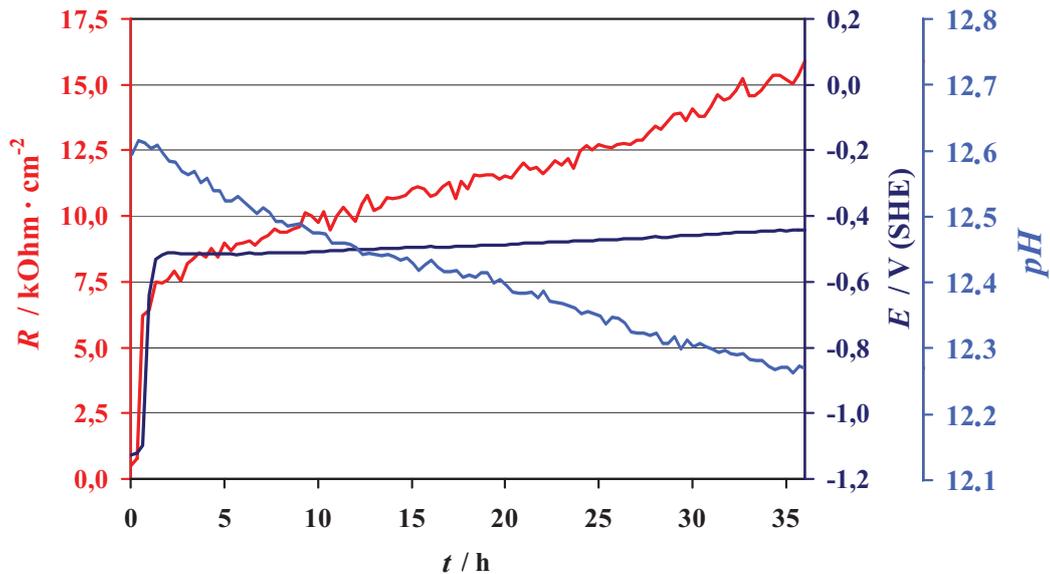


Abbildung 4.8: Transienten des Widerstandes, des Ruhepotentials und des pH-Wertes über einen Zeitraum von 36 Stunden.

Innerhalb der ersten 20 Minuten erfolgt ein sprunghafter Anstieg des Widerstandes und des Ruhepotentials. Im weiteren Verlauf steigen beide Werte weiter an. Der pH-Wert des Elektrolyten fällt während des Versuches stetig.

Abbildung 4.9 zeigt den Widerstands-, Potential- und pH-Werttransienten einer vermuteten Schichtbildung, die bei einem pH-Wert von 12,6 gestartet und über einen Zeitraum von 260 Stunden beobachtet wurde.

Bei diesem Versuch ist ebenfalls kurz nach Versuchsbeginn der sprunghafte Anstieg des Widerstandes und des Potentials zu sehen, gefolgt von einem gleichmäßigen Anstieg beider Werte. Nach 75 Stunden beginnt der Widerstandstransient stärker anzusteigen. Nach 150 Stunden beginnt auch der stärkere Anstieg des Ruhepotentialtransienten. Nach 175 Stunden flacht sowohl der Anstieg des

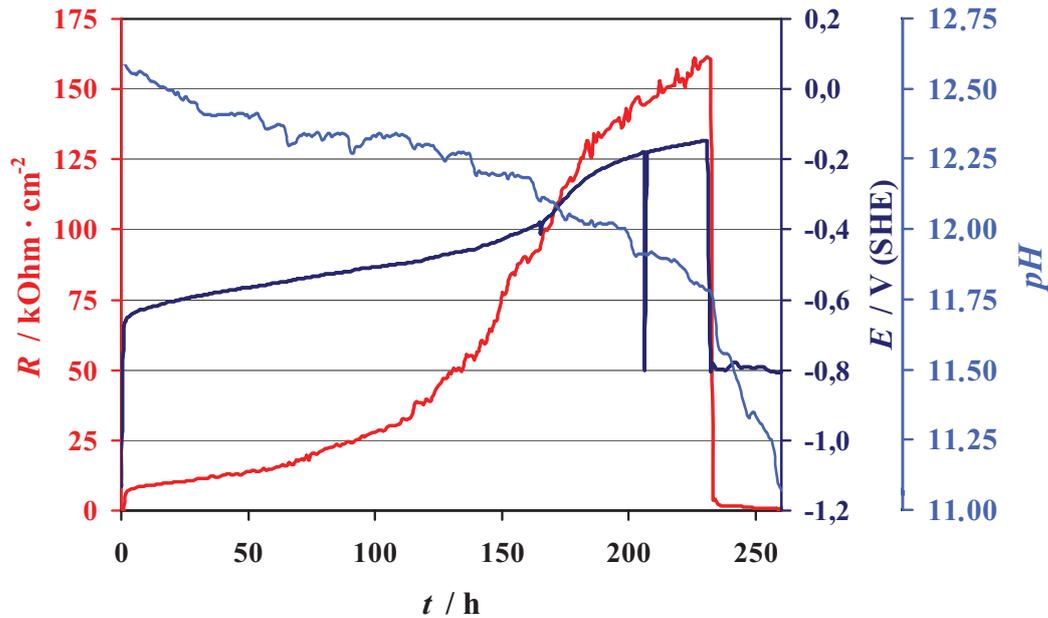


Abbildung 4.9: Transienten des Widerstandes, des Ruhepotentials und des pH-Wertes über einen Zeitraum von 260 Stunden.

Widerstands- also auch des Ruhepotentialtransienten wieder ab. Nach 200 Stunden bricht das Potential kurz auf einen Wert von $E = -0,8\text{ V}$ ein. Zu diesem Zeitpunkt ist der pH-Wert des Elektrolyten unter 12,0 gefallen. Nach 240 Stunden fällt das Ruhepotential dauerhaft auf einen Wert von $E = -0,8\text{ V}$ und der Widerstand auf unter $100\ \Omega$.

Ausgehend von der vorgestellten Arbeitshypothese kann der sprunghafte Anstieg des Widerstandes und des Ruhepotentials mit der Entstehung der geschlossenen Deckschicht interpretiert werden. Das Abfallen des Widerstandes und des Ruhepotentials bei einem pH-Wert, der unterhalb des zuvor experimentell ermittelten und als Stabilitätsbereich der vermuteten Deckschicht interpretiert wurde, steht ebenfalls im Einklang mit der formulierten Arbeitshypothese. Wenn die Deckschicht, auch nur partiell, nicht mehr vorhanden ist, muss sich der Widerstand des Systems signifikant verringern und das Potential muss sich dem Zink-Elektrolyt-Potential angleichen.

Die zuvor beschriebenen Experimente wurden wiederholt bei pH-Werten innerhalb und außerhalb des postulierten Stabilitätsbereiches der Deckschicht durchgeführt. Abbildung 4.10 zeigt einen Ausschnitt des Pourbaix-Diagramms von Zink. Die experimentell ermittelten Potentiale vor dem sprunghaften Anstieg des Ruhepotentials sind blau, die Potentiale nach dem Anstieg rot in Abbil-

dung 4.10 dargestellt. In dieser Abbildung ist anhand der rot eingezeichneten Potentiale gut der Bereich zu sehen, in dem das Ruhepotential sprunghaft ansteigt. Die Ruhepotentiale außerhalb dieses pH-Bereiches entsprechen den theoretischen Gleichgewichtspotentialen nach Pourbaix. Die Ruhepotentiale vor dem sprunghaften Anstieg des Potentials hingegen weichen von dem theoretischen Modell des Pourbaix-Diagramms ab.

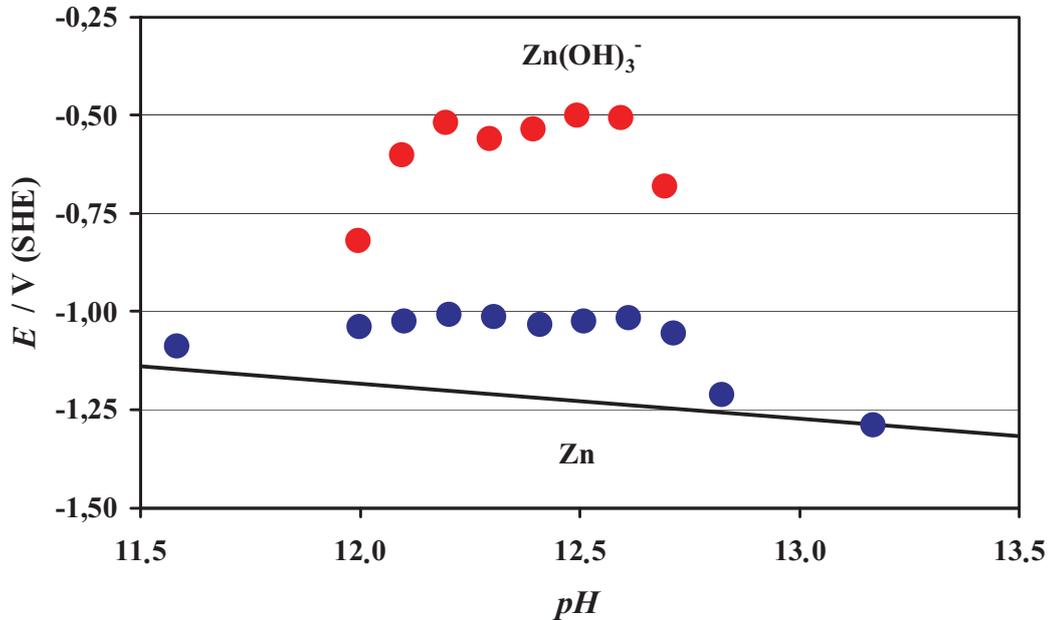


Abbildung 4.10: Experimentell bestimmte Potentiale des Zink-Elektrolyt-Systems vor (blau) und nach (rot) dem sprunghaften Anstieg des Ruhepotentials, dargestellt in einem Ausschnitt des Pourbaix-Diagramms für Zink.

4.5 Untersuchungen der Probenoberfläche

Um die vorgestellte Hypothese, die Bildung einer geschlossenen Deckschicht auf Zink in einem definierten alkalischen pH-Bereich zu überprüfen, wurden Querschnitte verschiedener Proben und die Oberfläche einer Probe mittels Rasterelektronenmikroskopie und konfokaler Rasterlasermikroskopie untersucht.

Querschnitte

Um die vermutete Deckschicht nachzuweisen und die Dicke der Deckschicht zu bestimmen, wurden Querschliffe von drei Proben angefertigt. Auf der ersten

4 Ergebnisse

Probe wuchs die vermutete Schicht in einem pH-Wert von 12.6 für 60 Stunden, auf der zweiten Probe wuchs ebenfalls eine Schicht bei einem pH-Wert von 12.6, allerdings für 130 Stunden und die dritte Probe stellte eine frisch polierte Zinkprobe als Referenz dar. Abbildung 4.11 zeigt Fotografien der zwei im Querschnitt untersuchten Zinkproben. Im Vergleich zu den Randbereichen der Proben, die nicht mit dem Elektrolyten in Kontakt kamen, sind in den Mitten der Proben graue Verfärbungen zu erkennen. Die Bereiche, in denen die Querschliffe angefertigt wurden, sind durch eine rote Linie gekennzeichnet.

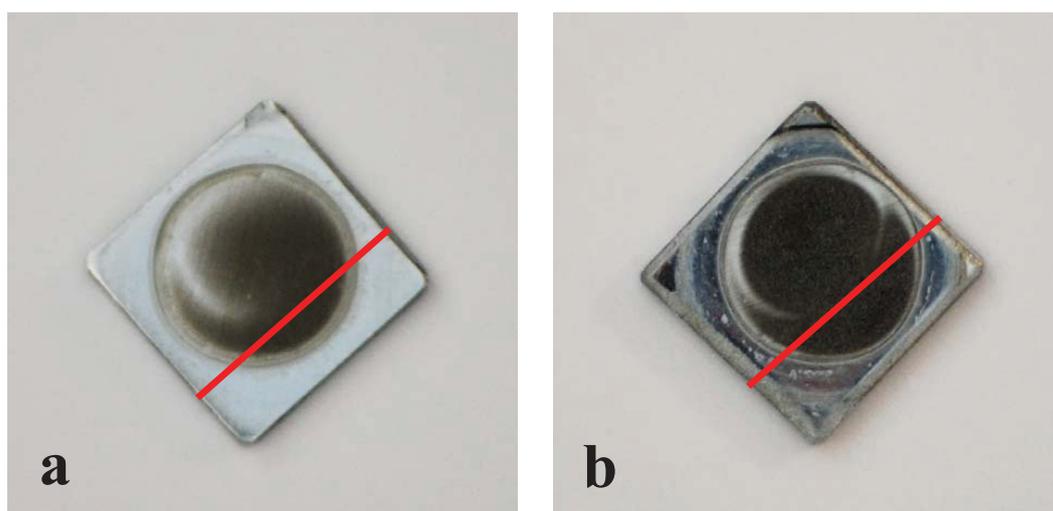


Abbildung 4.11: Lage der angefertigten Querschliffe auf den entsprechenden Proben.

Die Abbildungen 4.12a und 4.12b zeigen rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Querschliffe. Die Proben wurden hierzu in einem elektrisch leitenden Polymer eingebettet und nach dem Aushärten des Polymers bis zu den Markierungen in Abbildung 4.11 abgeschliffen und anschließend poliert.

Auf den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen sind deutlich das Probenmaterial, eine Schicht und das Einbettpolymer zu erkennen. Die getrocknete Schicht auf Probe a ist $3,2\ \mu\text{m}$ dick und die auf Probe b $3,4\ \mu\text{m}$. Die Schicht auf Probe b wuchs doppelt so lange wie die auf Probe a. Der flächenbezogene Schichtwiderstand der Probe a betrug $R_a = 4,7\ \text{k}\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ und der der Probe b $R_b = 15,9\ \text{k}\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$.

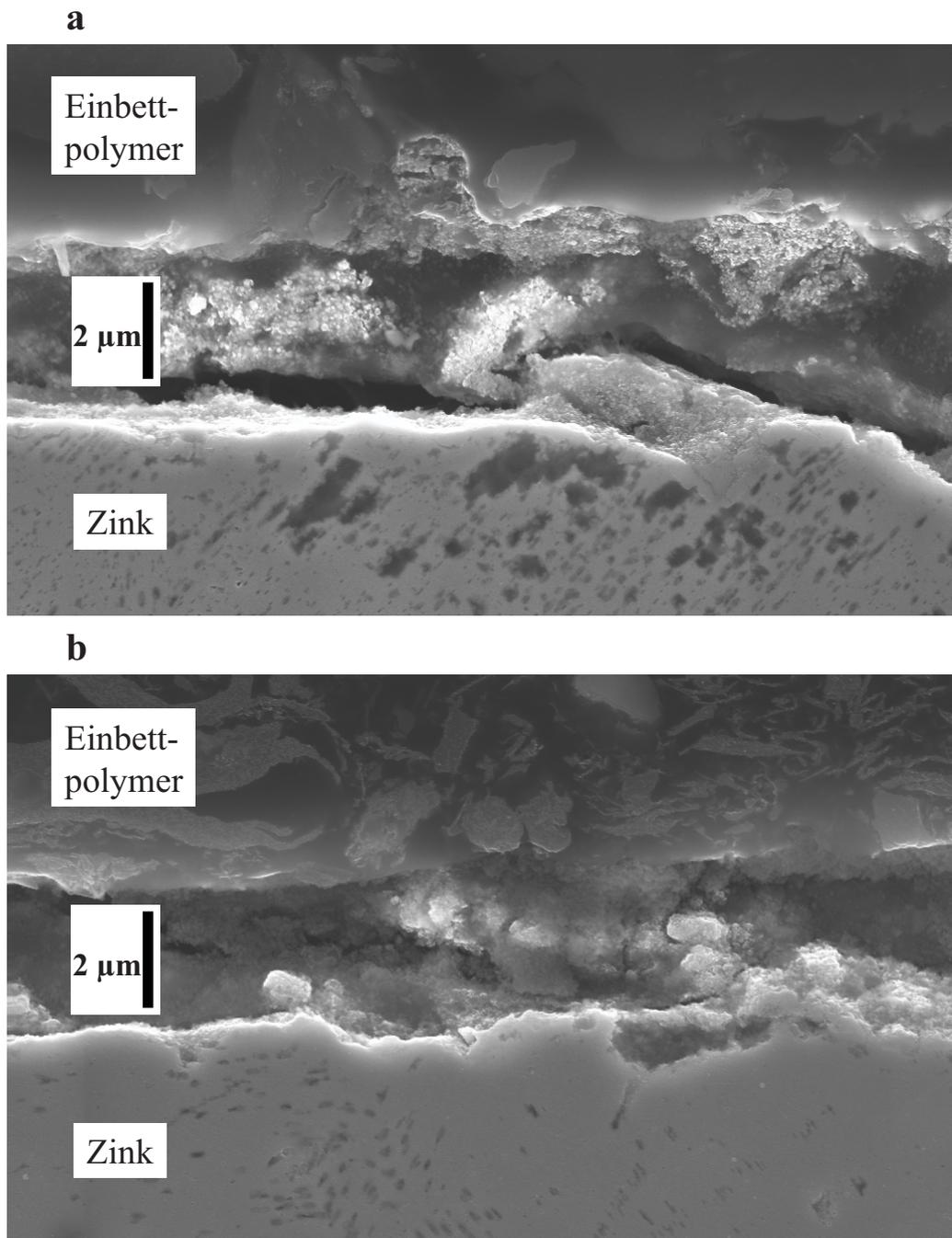


Abbildung 4.12: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zweier Querschliffe. Probe a, nach einer Reaktionszeit von 60 Stunden und Probe b nach einer Reaktionszeit von 130 Stunden.

Konfokale Rasterlasermikroskopie

Mit Hilfe des in Abschnitt 3.2 beschriebenen konfokalen Rasterlasermikroskops wurde die Dicke einer Deckschicht auf Zink, die beginnend bei einem pH-Wert von 12.4 für 80 Stunden wuchs, bestimmt. Hierzu wurden vorsichtig zwei Bereiche der Schicht mechanisch so abgetragen, dass zwischen diesen Abtragungen ein keilförmiger Bereich der Schicht unangetastet blieb.

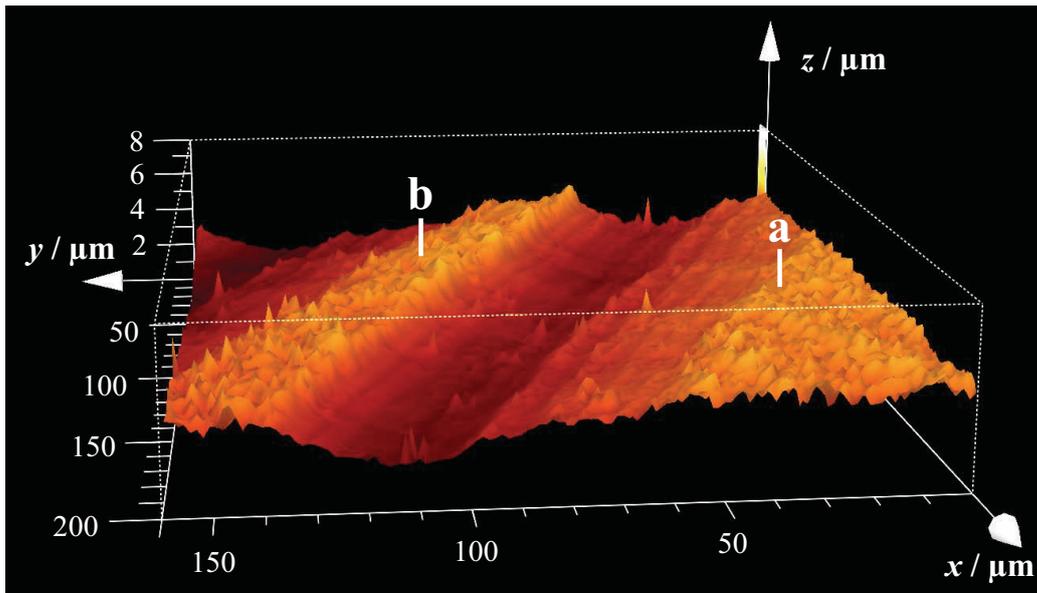


Abbildung 4.13: Räumliche Darstellung der konfokalen lasermikroskopischen Aufnahme im Bereich der mechnaisch entfernten Schicht.

Abbildung 4.13 zeigt eine dreidimensionale Darstellung der Oberfläche im Bereich des keilförmigen Schichtfragments. Von der hinteren linken Ecke zur vorderen rechten Ecke sind der Bereich der abgetragenen Schicht, das keilförmige Segment der Schicht, der zweite Bereich der abgetragenen Schicht und wiederum der Bereich der nicht abgetragenen Deckschicht zu erkennen. Eine Falschfarbendarstellung dieses Bereiches ist in Abbildung 4.15 zu sehen. Helle Farbtöne liegen dabei höher als dunkle. Die eingezeichnete Linie a–b zeigt an, wo der in Abbildung 4.14 gezeigte Höhenschnitt aus den gemessenen Daten dargestellt wurde. Der Punkt b liegt genau auf dem Schichtfragment und Punkt a liegt auf einem Bereich mit intakter Schicht, jenseits der Abtragung.

Auf den dargestellten Aufnahmen des konfokalen Rasterlasermikroskops sind gut die Oberflächenstruktur der Schicht, die Bereiche der mechanisch entfernten

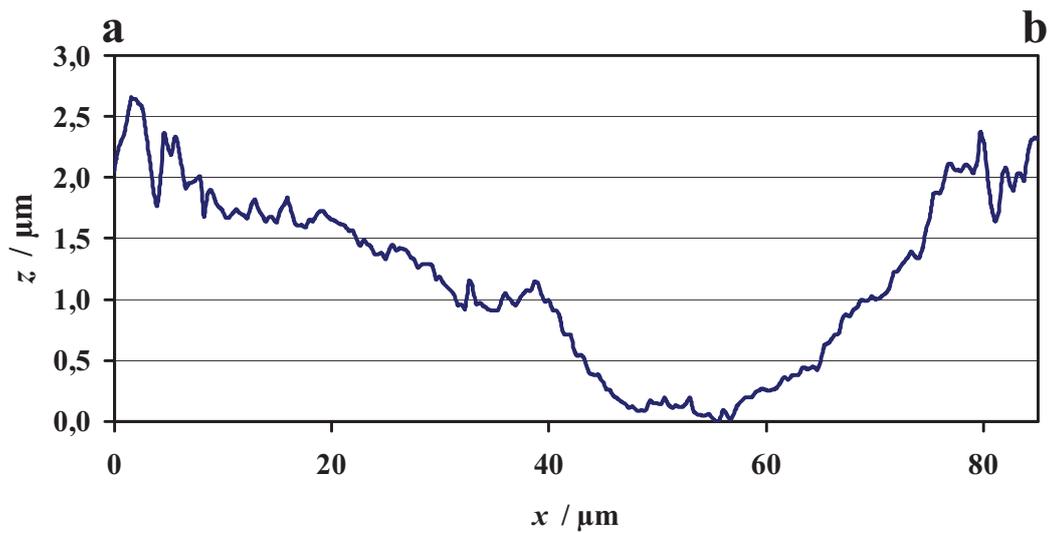


Abbildung 4.14: Höhenprofil der konfokalen lasermikroskopischen Aufnahme längs der in Abbildung 4.15 eingezeichneten Linie.

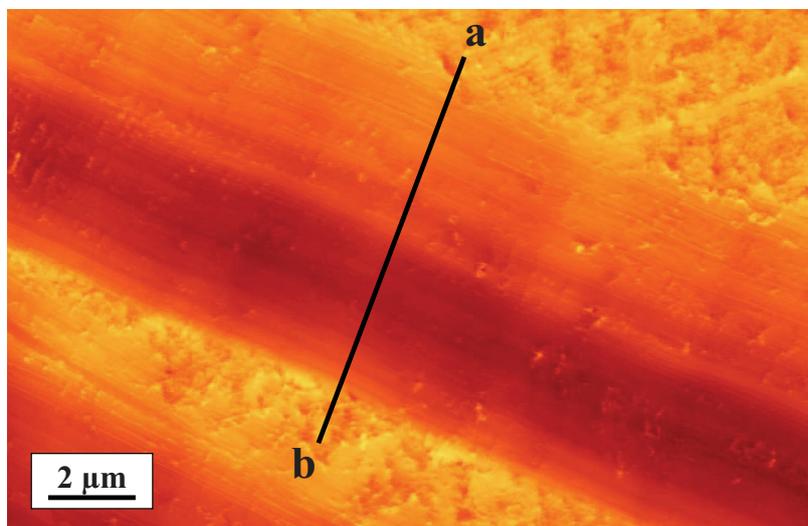


Abbildung 4.15: Zweidimensionale Darstellung der konfokalen lasermikroskopischen Aufnahme in Falschfarben. Helle Farbtöne liegen in diesem Bild höher als dunkle.

4 Ergebnisse

und der intakten Deckschicht zu erkennen. Aus dem Höhenprofil lässt sich für diesen Bereich der Deckschicht eine Dicke von $d = 2,4 \mu\text{m}$ ablesen. Somit ist die untersuchte Deckschicht $1 \mu\text{m}$ dünner als die zuvor untersuchten Querschnitte.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche zwischen den zwei Bereichen, in denen die Deckschicht mechanisch entfernt wurde, zeigt Abbildung 4.16. Den keilförmigen Bereich der Deckschicht zeigt der Einschub in der linken oberen Ecke vergrößert. Dieser Einschub wurde mit einem MPSE-Detektor aufgenommen. Während der In-Lens Detektor gut die Kontraste zwischen dem dunkel erscheinenden Zink und der heller erscheinenden Deckschicht wiedergibt, ist in der Aufnahme des MPSE-Detektor gut die Morphologie der Oberfläche zu erkennen. Die hellere Deckschicht ist teilweise durch grau erscheinende Bereiche unterbrochen. Diese Bereiche sind ebenfalls mit der Schicht bedeckt. Da diese Abbildung mit dem In-Lens Detektor aufgenommen wurde, ist hier der Unterschied zwischen hellen und dunklen Bereichen durch verschiedene elektrische Eigenschaften der Oberfläche zu deuten.

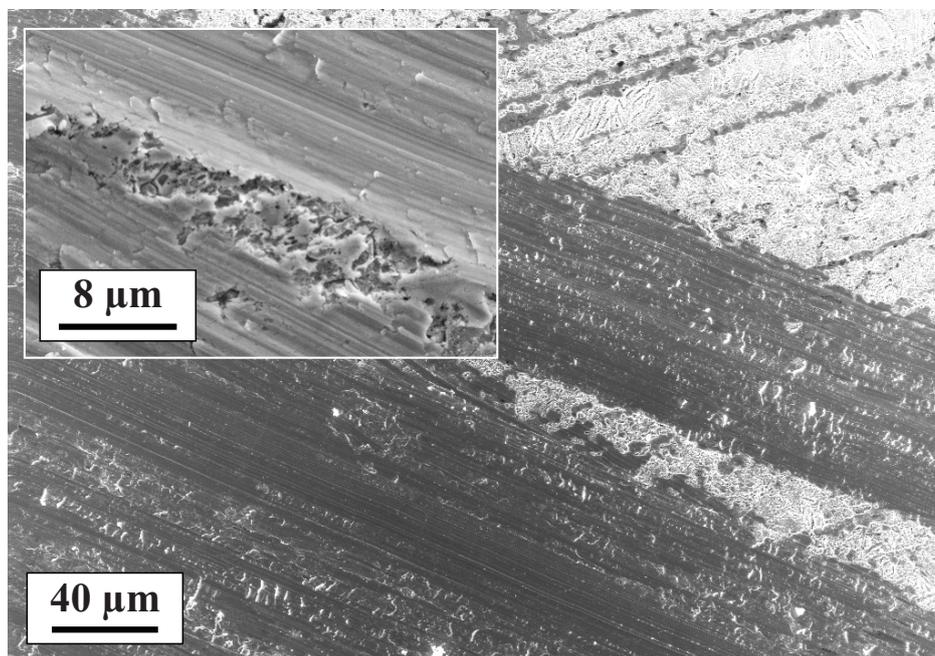


Abbildung 4.16: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Bereiche der mechanisch entfernten Deckschicht.

4.6 Stabilität der Deckschicht

Unter der Annahme der Bildung einer Deckschicht, wurden Untersuchungen zur chemischen Stabilität dieser Deckschicht durchgeführt. Die Konzentration an Zinkionen im Elektrolyten wurde mittels induktiv gekoppeltem Plasma mit Massenspektrometrie (ICP-MS) bestimmt. Hierzu wurden 15 Proben á 2 ml im Abstand von zwei Stunden, sowie nach 49 und und 71 Stunden nach Versuchsbeginn entnommen. Das entnommene Volumen wurde mit zuvor vorbereiteten Elektrolytlösungen mit entsprechendem pH-Wert wieder aufgefüllt. Die hierdurch fortlaufend herbeigeführte Veränderung der Konzentration um 2% wurde bei der Auftragung berücksichtigt.

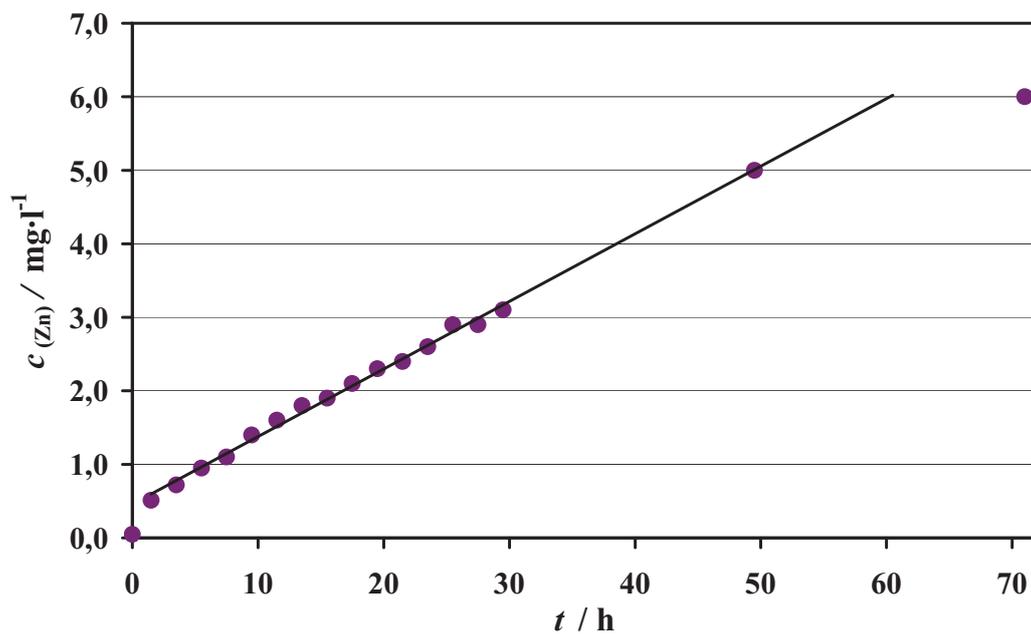


Abbildung 4.17: Zeitabhängige Zinkionenkonzentration im Elektrolyten.

Abbildung 4.17 zeigt die Auftragung der Konzentration von Zink im Elektrolyten über der Zeit. Zu sehen ist ein linearer Anstieg der Zinkionenkonzentration über mehr als 2 Tage. Der Anstieg der Zinkionenkonzentration innerhalb der ersten zwei Stunden war größer als im restlichen Verlauf der Messung, was dazu führt, dass die Ausgleichsgerade nicht durch den Ursprung verläuft. Der letzte Messwerte zeigte eine geringere Zinkionenkonzentration als aus dem Verlauf der Konzentrationsänderung zu erwarten war.

Basierend auf der bis jetzt aufgebauten Hypothese der Deckschichtbildung, können die aus den ICP-MS Messungen erhaltenen Ergebnisse wie folgt interpretiert

werden: Da sich die Konzentration an Zink im Elektrolyten mit der Zeit immer mehr erhöht, scheint sich die Schicht in alkalischen Lösungen wieder aufzulösen. Die sich bildende Schicht schloss sich erst innerhalb der ersten zwei Stunden. In dieser Zeit löste sich das Zink und wurde nicht über den gesamten Zeitraum von zwei Stunden durch die Deckschicht geschützt, was die erhöhte Zunahme der Zinkionenkonzentration erklären würde. Die geringere Zunahme der Zinkionenkonzentration vom vorletzten zum letzten Messwert kann auf die Sättigung des Elektrolyten an Zink zurückzuführen sein. Die pH-abhängige Löslichkeit von Zink in Form von Zinkaten wurde von Reichle et al. beschrieben [70] und bei einer Temperatur von 12,5°C für einen pH-Wert von 12.85 zu $c = 6,12 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ angegeben.

Die vermutete Sättigung des Elektrolyten an Zink nach 50 bis 70 Stunden erklärt den erhöhten Anstieg des Widerstandstransienten in Abbildung 4.9 nach 60 Stunden. Da die Versuchsbedingungen bei beiden Experimenten gleich gewählt wurden, kann davon ausgegangen werden, dass auch bei der Transientenbestimmung über 260 Stunden nach 50 bis 70 Stunden der Elektrolyt mit Zink gesättigt war. Daraus folgt, dass der Auflösenvorgang der Schicht unterbunden, zumindest aber stark gehemmt wurde. Die so gesteigerte Bildung der Schicht könnte zu einer Steigerung des Widerstandsanstiegs führen.

4.7 Kinetische Untersuchungen

Die vorangehenden Untersuchungen deuten darauf hin, dass das Wachstum der Deckschicht von zwei Prozessen abhängt. Zum einen von der Bildung der Schicht, welche elektrochemisch und elektronenmikroskopisch untersucht wurde. Zum anderen durch die Auflösung der Schicht, worauf die Zinknachweise mittels ICP-MS hingedeutet haben. Bei der Bildung der Schicht reagiert Zink der Probe mit Hydroxidionen. Bei der Auflösung der Schicht werden ebenfalls Hydroxidionen verbraucht, Zink geht in Form von Zinkaten in Lösung.

4.7.1 Schichtaufbau

Zum Nachweis des Verbrauchs von Hydroxidionen zum Schichtaufbau und zur Bestimmung der Geschwindigkeit des Schichtaufbaus wurde wiederum der bereits beschriebene Impedanz-Titrator genutzt. Um den Verbrauch an Hydroxidionen zu bestimmen, wurde das Unterprogramm 'pH-Wert halten' verwendet.

Anhand des Volumens an Natriumhydroxidlösung, welches pro Zeiteinheit benötigt wurde um den pH-Wert konstant zu halten, konnte auf die verbrauchte Stoffmenge an Hydroxidionen geschlossen werden, die zur Bildung der Deckschicht umgesetzt wurden. Voraussetzung hierfür war, dass keine Hydroxidionen verbraucht wurden, um Zink in Form von Zinkaten zu lösen. Um das Auflösen der Schicht bei den Wachstumsversuchen zur Bestimmung der Schichtaufbaugeschwindigkeit zu verhindern, wurden die Versuche in gesättigten Zinkatlösungen durchgeführt.

Die Stabilität des pH-Wertes bei $\text{pH} = 12.6$ ist exemplarisch in Abbildung 4.18 in hellblau, und das zugegebene Volumen an Natronlauge in hellgrün dargestellt. Dieser Versuch bei konstantem pH-Wert wurde in gesättigter Zinkatlösung durchgeführt.

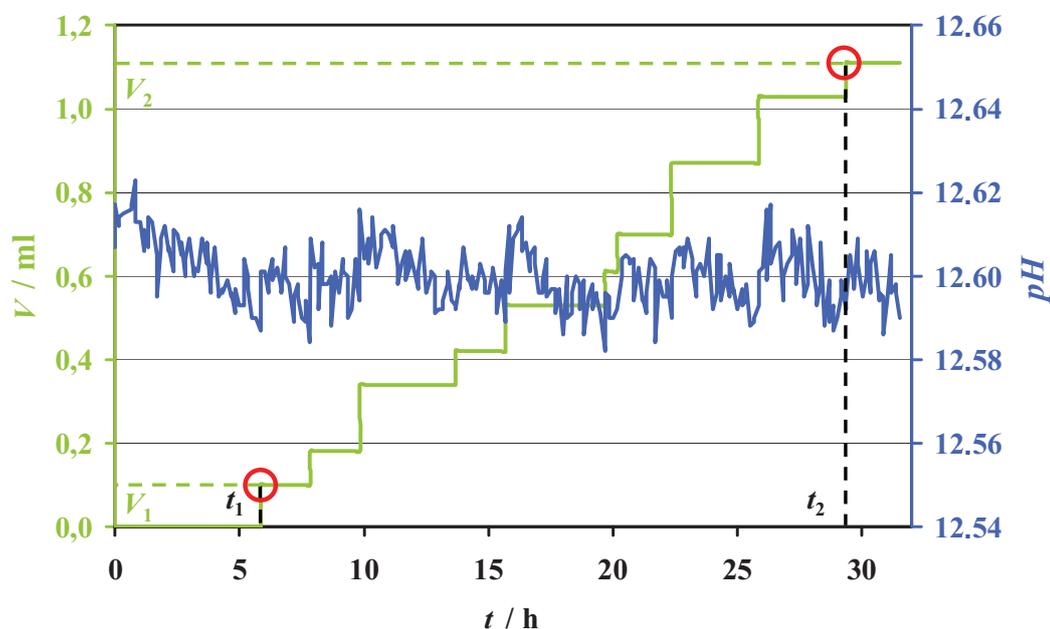


Abbildung 4.18: Zeitlicher Verlauf des pH-Wertes (hellblau) und des zugegebenen Volumens an Natronlauge (hellgrün). Die zur Berechnung herangezogenen Volumina sind mit roten Kreisen markiert.

Für den in Abbildung 4.18 dargestellten Verlauf des pH-Wertes wurde die Verteilung der Werte ermittelt. Das Verteilungsdiagramm ist in Abbildung 4.19 dargestellt, in rot ist eine gefittete Gaußverteilungsfunktion eingezeichnet. Der Mittelwert der Verteilung des pH-Wertes liegt bei 12.6004, der maximale pH-Wert liegt bei 12.623, der minimale bei 12,582. Die Verteilung der Messwerte hat eine Standardabweichung von $\sigma = 0,015$ und ergibt sich aus 315 Messwerten.

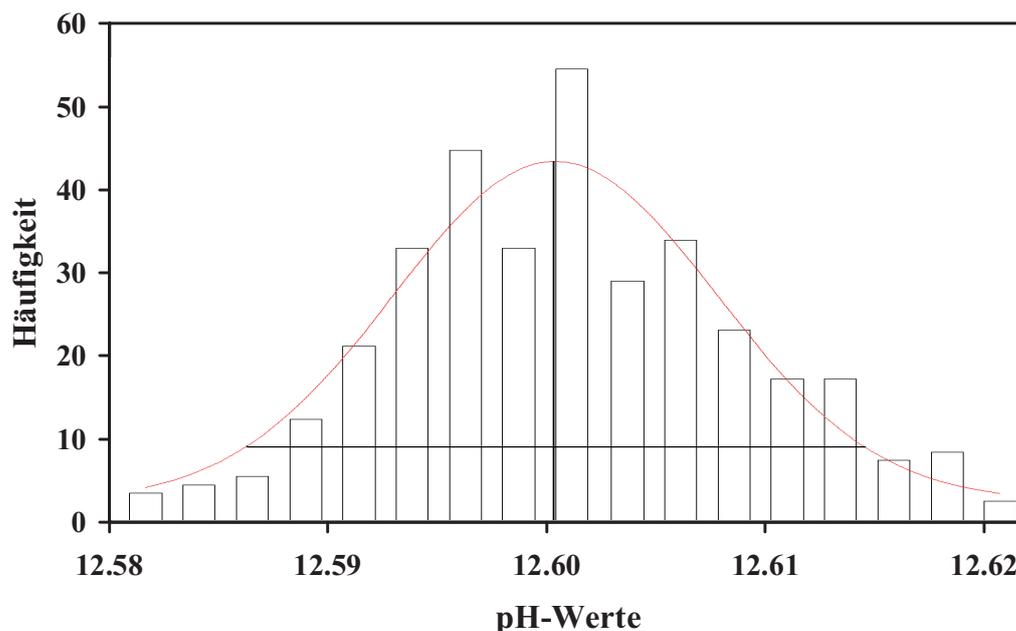


Abbildung 4.19: Verteilungsdiagramm der pH-Werte.

Zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit v_R benötigt man nach Gleichung 2.18 Δt und Δc_{OH^-} . Da in diesem Fall die Reaktionsgeschwindigkeit von der Probenfläche A_{Probe} und der verbrauchten Stoffmenge an Hydroxidionen n_{OH^-} abhängt, folgt für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$v_{R_{\text{Aufbau}}} = -\frac{\Delta n_{\text{OH}^-}}{\Delta t \cdot A_{\text{Probe}}} \quad \text{Gl. (4.3)}$$

Aus Abbildung 4.18 ergibt sich für $\Delta t = t_2 - t_1$ mit $\Delta t = 29,5 \text{ h} - 6 \text{ h}$ gleich $\Delta t = 23,5 \text{ h}$.

Die umgesetzte Stoffmenge an Hydroxidionen errechnet sich aus dem Volumen benötigter Natronlauge und ihrer Konzentration:

$$n_{\text{OH}^-} = c_{\text{NaOH}} \cdot \Delta V_{\text{NaOH}} \quad \text{Gl. (4.4)}$$

Mit $\Delta V_{\text{NaOH}} = V_2 - V_1$ und $\Delta V_{\text{NaOH}} = 1,11 \times 10^{-3} \text{ l} - 0,1 \times 10^{-3} \text{ l}$ zu $\Delta V_{\text{NaOH}} = 1,01 \times 10^{-3} \text{ l}$.

Mit dem erhaltenen Ergebnis folgt für Gleichung 4.4:

$$n_{\text{OH}^-} = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 1,01 \times 10^{-3} \text{ l} \quad \text{Gl. (4.5)}$$

$$n_{\text{OH}^-} = 1,01 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad \text{Gl. (4.6)}$$

Unter Beachtung von Gleichung 4.3 folgt somit für die Reaktionsgeschwindigkeit bei $\text{pH} = 12.6$:

$$v_{R_{\text{Aufbau}}} = \frac{1,01 \times 10^{-3} \text{ mol}}{23,5 \text{ h} \cdot 0,79 \text{ cm}^2} \quad \text{Gl. (4.7)}$$

$$v_{R_{\text{Aufbau}}} = 5,44 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \quad \text{Gl. (4.8)}$$

Unter der Annahme, dass sich die Deckschicht in gesättigter Zinkatlösung nicht auflöst, errechnet sich die Geschwindigkeit, mit der Hydroxidionen zum Aufbau der Schicht verbraucht werden zu $v_{R_{\text{Aufbau}}} = 5,44 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Die Reaktionsgeschwindigkeit für die einzelnen Zugabeinkremente, angefangen bei t_1 , sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Tabelle 4.1: Berechnete Reaktionsgeschwindigkeit für die einzelnen Zugabeinkremente.

Inkrement	$v_{R_{\text{Aufbau}}} / 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$
1	5.06
2	10.12
3	2.64
4	6.96
5	2.53
6	22.77
7	9.93
8	5.78
9	2.89

Dieser Versuch wurde bei den pH-Werten 12.0, 12.2, 12.4 und 12.6 in gesättigten Zinkatlösungen durchgeführt. Die berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten sind in Abbildung 4.20 aufgetragen. Aus dieser Abbildung ist gut er-

sichtlich, dass mit zunehmendem pH-Wert, also mit exponentiell zunehmender OH^- -Ionenkonzentration auch die Schichtaufbaugeschwindigkeit exponentiell zunimmt.

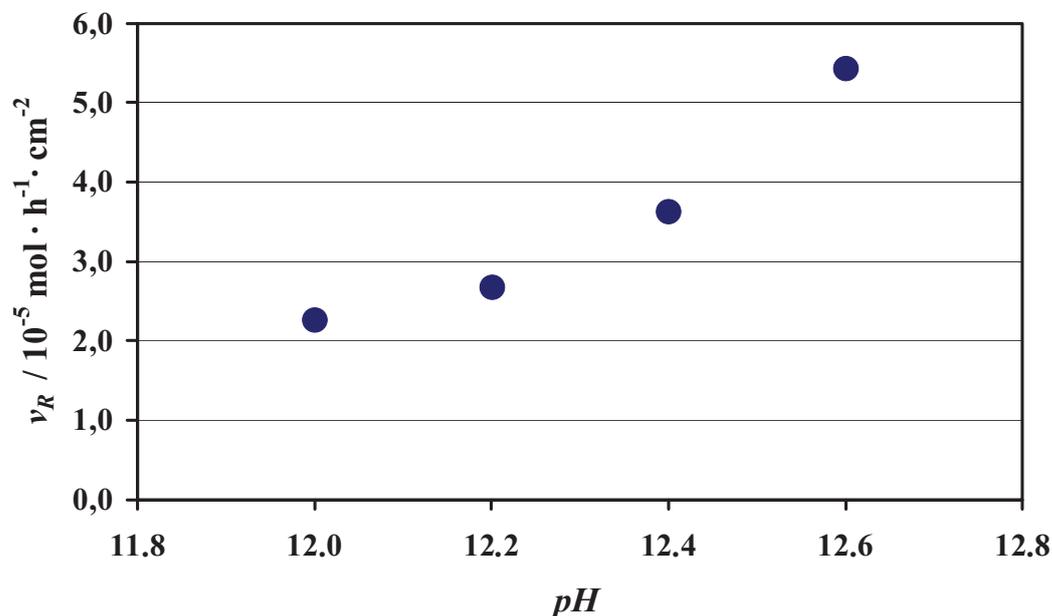


Abbildung 4.20: pH-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit des Schichtaufbaus.

4.7.2 Schichtabbau

Um die Geschwindigkeit des Schichtabbaus zu bestimmen, wurden mittels ICP-MS Messungen, die zeitlichen Änderungen der Zinkionenkonzentration im Elektrolyten bei verschiedenen pH-Werten bestimmt. Hierzu wurden innerhalb der ersten 6 Stunden der Wachstumsversuche 3 Proben á 2 ml zu den Zeiten $t_1 = 1 \text{ h}$, $t_2 = 3 \text{ h}$ und $t_3 = 6 \text{ h}$ nach Versuchsbeginn entnommen. Die Versuche wurden bei den pH-Werten 12.0, 12.2, 12.4 und 12.6 durchgeführt. Abbildung 4.21 zeigt die zeitliche Änderung der Zinkionenkonzentration bei den zuvor angegebenen pH-Werten und die Ausgleichsgerade für die gemessenen Konzentrationen bei $ph = 12.6$. Es wurde bei den Versuchen darauf geachtet, dass das Ruhepotential auf Deckschichtpotentialniveau anstieg, bevor die erste Probe entnommen wurde, um sicherzustellen, dass eine geschlossene Deckschicht vorlag.

Die Zinkionenkonzentration im Elektrolyten zum Zeitpunkt $t = 1 \text{ h}$ steigt mit zunehmendem pH-Wert an. Mit der Zeit steigt die Konzentration der Zinkionen

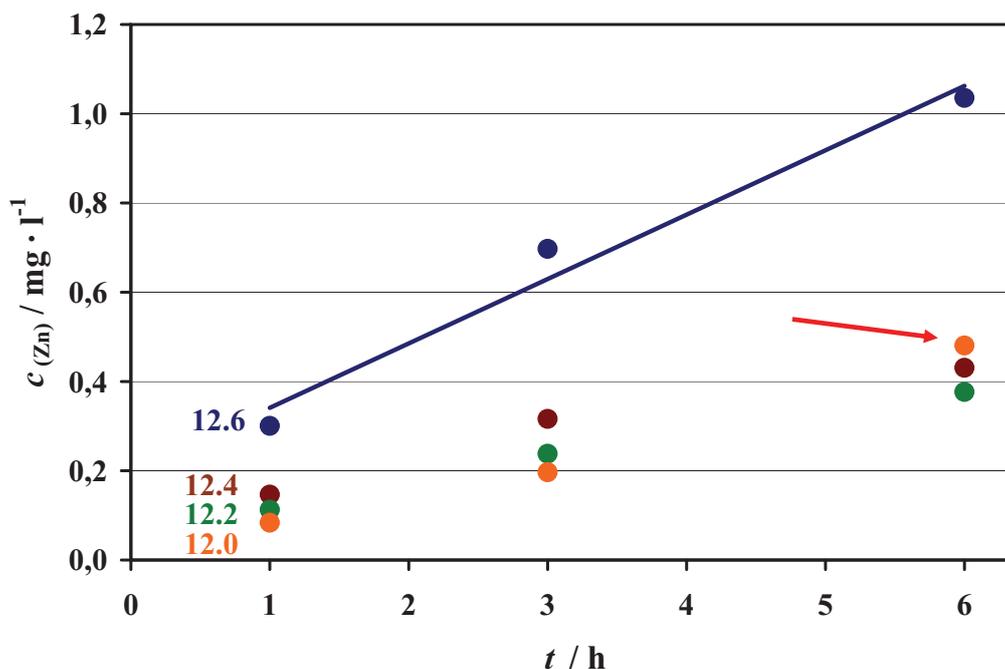


Abbildung 4.21: Zeitliche Änderung der Zinkkonzentration im Elektrolyten bei verschiedenen pH-Werten.

im Elektrolyten, wobei die Zunahme zwischen dem Zeitpunkt $t = 1$ h und $t = 3$ h größer ist als die Zunahme zwischen den Zeitpunkten $t = 3$ h und $t = 6$ h. Eine Ausnahme bildet der Messwert bei $\text{pH} = 12.0$ zum Zeitpunkt $t = 6$ h, in Abbildung 4.21 durch einen roten Pfeil markiert. Vor der Entnahme dieser Probe fiel der pH-Wert unter 11.9, worauf sich der Wert des Ruhepotentials verringerte.

Die Gleichung zur Bestimmung der Geschwindigkeit des Schichtabbaus beruht auf den gleichen Überlegungen, die zur Herleitung der Gleichung des Schichtaufbaus aus Abschnitt 4.7.1 führten. Daraus folgt die Gleichung zur Bestimmung der Geschwindigkeit des Schichtabbaus:

$$v_{R_{\text{Abbau}}} = \frac{\Delta n_{\text{Zn}}}{\Delta t \cdot A_{\text{Probe}}} \quad \text{Gl. (4.9)}$$

Zur Geschwindigkeitsbestimmung wurden die gemittelten Änderungen der Zinkionenkonzentrationen herangezogen. Daraus ergibt sich für $\Delta t = 5$ h. Unverändert bleibt $A_{\text{Probe}} = 0,79 \text{ cm}^2$.

4 Ergebnisse

Die Stoffmengenänderung an Zink Δn_{Zn} berechnet aus der Steigung der Ausgleichsgerade, dem Volumen der elektrochemischen Zelle $V_{Zelle} = 0,11$ und der molaren Masse an Zink $M = 65,409 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$\Delta n_{Zn} = \frac{1,44 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}}{65,409 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,11} \quad \text{Gl. (4.10)}$$

$$\Delta n_{Zn} = 2,2 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} \quad \text{Gl. (4.11)}$$

Für die flächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit $v_{R_{Abbau}}$ nach Gleichung 4.9 folgt:

$$v_{R_{Abbau}} = \frac{2,02 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}}{0,79 \text{ cm}^2} \quad \text{Gl. (4.12)}$$

$$v_{R_{Abbau}} = 2,79 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \quad \text{Gl. (4.13)}$$

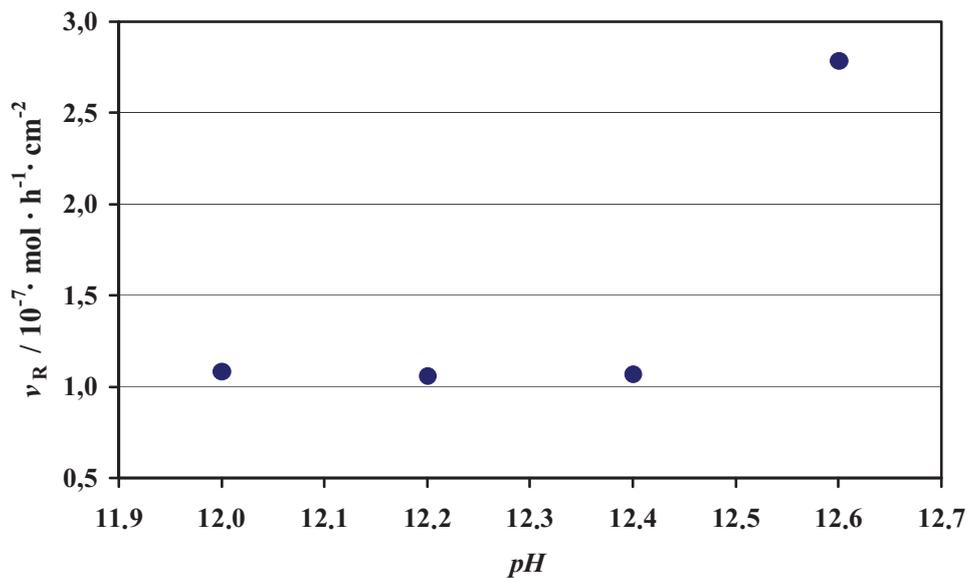


Abbildung 4.22: pH-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit des Schichtabbaus.

In Abbildung 4.22 sind die errechneten Reaktionsgeschwindigkeiten für den Abbau der Schicht in Abhängigkeit des pH-Wertes dargestellt. Die Abbaugeschwindigkeit der Deckschicht steigt mit steigendem pH-Wert. Eine Ausnahme bildet

die berechnete Geschwindigkeit bei $pH = 12.0$, wobei zur Berechnung der Geschwindigkeit die Änderung der Konzentration zwischen dem ersten und zweiten Messwert herangezogen wurde. Allerdings ist die Abbaugeschwindigkeit um einen Faktor 100 langsamer als der Schichtaufbau. Die angegebenen Reaktionsgeschwindigkeiten beziehen sich auf den Verbrauch an Hydroxidionen zur Bildung der Schicht und die Zunahme an Zink im Elektrolyten für die Auflösung der Schicht. Stöchiometrische Faktoren der Schichtzusammensetzung wurden nicht berücksichtigt.

Im folgenden Abschnitt sollen die Ergebnisse der Untersuchungen zur Geschwindigkeit des Schichtabbaus angewendet werden. In Abschnitt 4.6 wurde die Stabilität der Deckschicht und die Sättigungskonzentration von Zink im alkalischen Elektrolyten beschrieben. Nimmt man für den mittleren pH-Wert bei der Konzentrationsbestimmung von Zink im Elektrolyten einen Wert von $pH = 12.5$, eine Sättigungskonzentration von $c_{(Zn)} = 6 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, ein Zellvolumen von $V_{Zelle} = 0,11$ an, folgt mit der molaren Masse $M_{Zn} = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ für die gelöste Stoffmenge an Zink:

$$n_{Zn} = \frac{c_{Zn} \cdot V_{Zelle}}{M_{Zn}} = \frac{6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 0,11}{65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 9,17 \times 10^{-6} \text{ mol} \quad \text{Gl. (4.14)}$$

Mit einer experimentell bestimmten Abbaugeschwindigkeit der Schicht bei $pH = 12.5$ von $v_{R(Abbau)} = 2,0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ und einer Probenfläche von $A_{Probe} = 0,79 \text{ cm}^2$ folgt für die Dauer bis zum Erreichen der Sättigungskonzentration:

$$t = \frac{n_{Zink} \cdot A_{Probe}}{v_{R(Probe)}} = \frac{9,17 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot 0,79 \text{ cm}^2}{1,07 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}} = 67,5 \text{ h} \quad \text{Gl. (4.15)}$$

Der experimentelle Befund für die Zeit bis zum Erreichen der Sättigungskonzentration folgt aus Abbildung 4.17 zu 67,5 Stunden. Somit ist die experimentell bestimmte Reaktionsgeschwindigkeit eine gute Grundlage für den berechneten Wert von $t = 58,1 \text{ h}$ für das beschriebene Experiment.

4.8 Untersuchung der Deckschicht mittels Röntgenbeugung

Durch Röntgenbeugungsexperimente sollten weitere Informationen über die Natur der vermuteten Deckschicht gesammelt werden. Die im Folgenden aufgezählten Experimente wurden mit dem in Abschnitt 3.2 beschriebenen Röntgendiffraktometer durchgeführt.

Das Röntgendiffraktogramm einer 48 Stunden lang bei einem pH-Wert von 12.6 gewachsenen und anschließend weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur getrockneten Schicht ist in Abbildung 4.23 dargestellt. Die Röntgenbeugungssignale mit den entsprechenden Zuordnungen der verschiedenen Gitterebenen sind ebenfalls angegeben. Es sind deutlich Reflexe von hexagonalem Zink (JCP2.2CA:00-001-1238) und hexagonalem Zinkoxid (JCP2.2CA:01-070-2551) zu sehen.

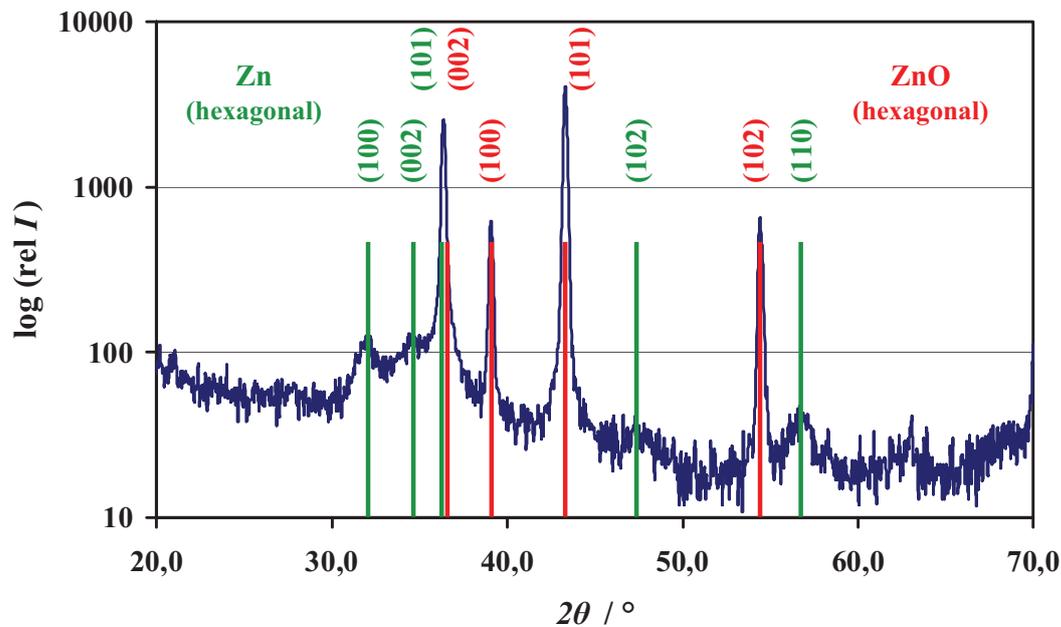


Abbildung 4.23: Röntgendiffraktogramm einer getrockneten Schicht nach 48 Stunden Wachstum.

Das gleiche Experiment wurde mit einer nicht getrockneten Probe durchgeführt. Nach ebenfalls 48 Stunden Wachstum bei einem pH-Wert von 12.6 wurde die Probe aus dem Probenhalter entfernt und mit einer dünn ausgezogenen Parafilmfolie vor dem Austrocknen geschützt. Das aufgenommene Röntgendiffraktogramm zeigt neben Signalen bei niedrigen 2θ -Winkeln, die der Parafilmfo-

lie zuzuordnen sind, nur Signale des Zinks. Um den Einfluss der Parafilmfolie deuten zu können, wurde ein Röntgendiffraktogramm einer, mit Parafilmfolie bezogenen, getrockneten Deckschicht aufgenommen. Hier sind zusätzlich zu den Zink- und den Zinkoxidsignalen die von der Parafilmfolie stammenden Signale bei niedrigen 2θ -Winkeln zu sehen.

Die Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente zeigen, dass die Schicht im nicht getrockneten Zustand röntgenamorph ist. Eine getrocknete Deckschicht ist aus hexagonalem Zinkoxid aufgebaut. Fricke, Ahrends und Meyring [71, 72] untersuchten 1924 Zinkoxid, welches durch Trocknung von Zinkhydroxid und Zinkaten hergestellt wurde. In Übereinstimmung mit [71, 72] ist davon auszugehen, dass die röntgenamorphe Schicht aus Zinkhydroxiden und Alterungsprodukten (Zinksäuren, Polyzinkaten) aufgebaut ist.

4.9 Elektrochemische in-situ Ramanzelle

Ramanspektroskopie wurde bereits bei der Untersuchung von Korrosionsprodukten eingesetzt. Otto und Dünnwald [73] sowie DeFaria et al. und Thibeau et al. [74, 75] untersuchten Eisenoxide und zeigten, dass diese ramanspektroskopisch unterschieden werden können. Korrosionsmechanismen von Stählen untersuchten auch Xiao et al. und Nie et al. [76, 77], während Dubois et al. die Oxidbildung auf Federstählen orts aufgelöst untersuchten [78]. Von Ramanexperimenten zur Korrosionsbeständigkeit galvanisierter Stähle berichten Carbu et al. und Colombari et al. [79, 80]. Fünf der hier aufgeführten Arbeiten stammen aus den Jahren 2008 und 2009.

4.9.1 In-situ Ramanspektroskopie

Das zuvor vermutete Wachstum einer Deckschicht auf Zinkoberflächen in alkalischen Lösungen wurde ramanspektroskopisch unter Verwendung der in Abschnitt 3.4 vorgestellten elektrochemischen in-situ Ramanzelle untersucht. Eine Zinkprobe wurde in die Ramanzelle eingebaut und 250 ml Natriumhydroxid-Lösung mit einem pH-Wert von 12.6 zirkulierten mit einem Durchsatz von $80 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ durch die Zelle.

Mit einem konfokalen Laser-Ramanspektrometer (siehe hierzu Abschnitt 3.2) wurden zu den Zeitpunkten $t_1 = 0,25 \text{ h}$, $t_2 = 6,25 \text{ h}$, $t_3 = 18,25 \text{ h}$ und

4 Ergebnisse

$t_4 = 24,25$ h, gemessen ab dem Zeitpunkt, an dem die Probe mit dem Elektrolyten in Kontakt kam, Ramanspektren aufgenommen. Die Probe wurde jeweils mit einem Helium-Neon- und einem Argon-Ionen-Laser angeregt. Es wurden jeweils Ramanspektren in fünf verschiedenen Fokalhöhen aufgenommen. Der Übersichtlichkeit halber wurde die Lage der Grundlinien bei den gezeigten Spektren angepasst.

Abbildung 4.24 zeigt Ramanspektren der Schicht nach verschiedenen Wachstumszeiten, wobei versucht wurde, die Fokalebene mittig in die Schicht zu positionieren. Die Zeiten, zu denen die Spektren aufgenommen wurden, sind in der Abbildung angegeben und farblich den Spektren angeglichen. Die Probe wurde mit einem Argon-Ionen-Laser bei einer Leistung von $P = 30$ mW angeregt. Die gezeigten Spektren ergeben sich aus dem Mittel von 10 Belichtungen á 10 Sekunden.

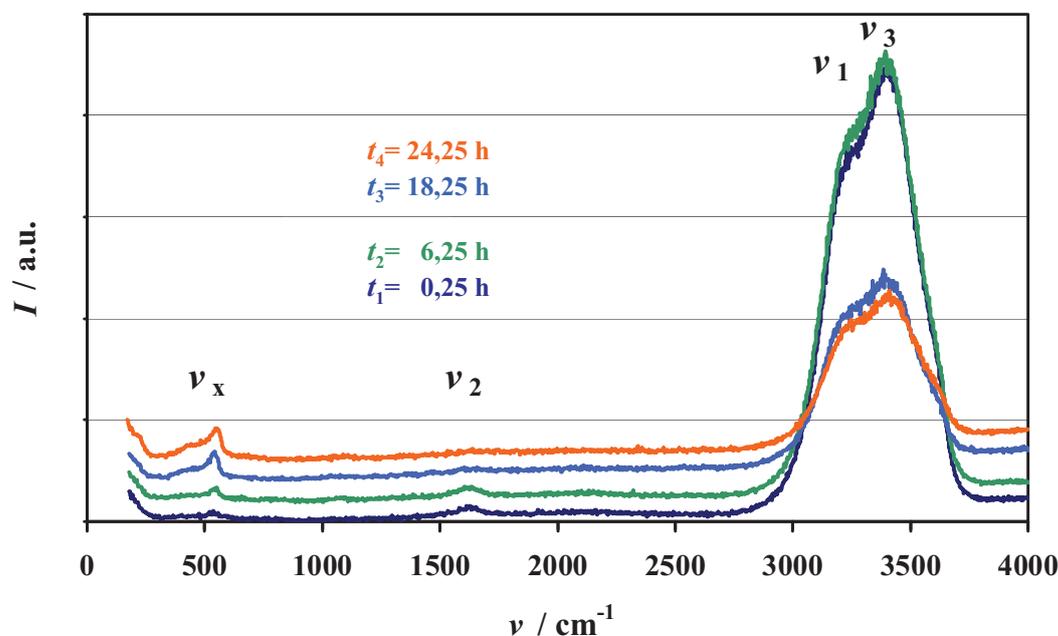


Abbildung 4.24: In-situ Ramanspektren einer Schicht nach verschiedenen Wachstumsdauern. Angeregt mit einem Argon-Ionen-Laser.

Die Ramanspektren einer 24 Stunden lang gewachsenen Schicht aus verschiedenen Fokalebene zeigt Abbildung 4.25. Bei dem untersten gezeigten Spektrum lag die Fokalebene unterhalb der Deckschicht, 'in' der Probe, bei dem obersten gezeigten Spektrum lag die Fokalebene oberhalb der Deckschicht, im Elektrolyten. Die Probe wurde mit einem Helium-Neon-Laser bei einer Leistung von

$P = 17 \text{ mW}$ angeregt. Die Spektren ergeben sich aus dem Mittel von 10 Belichtungen á 10 Sekunden.

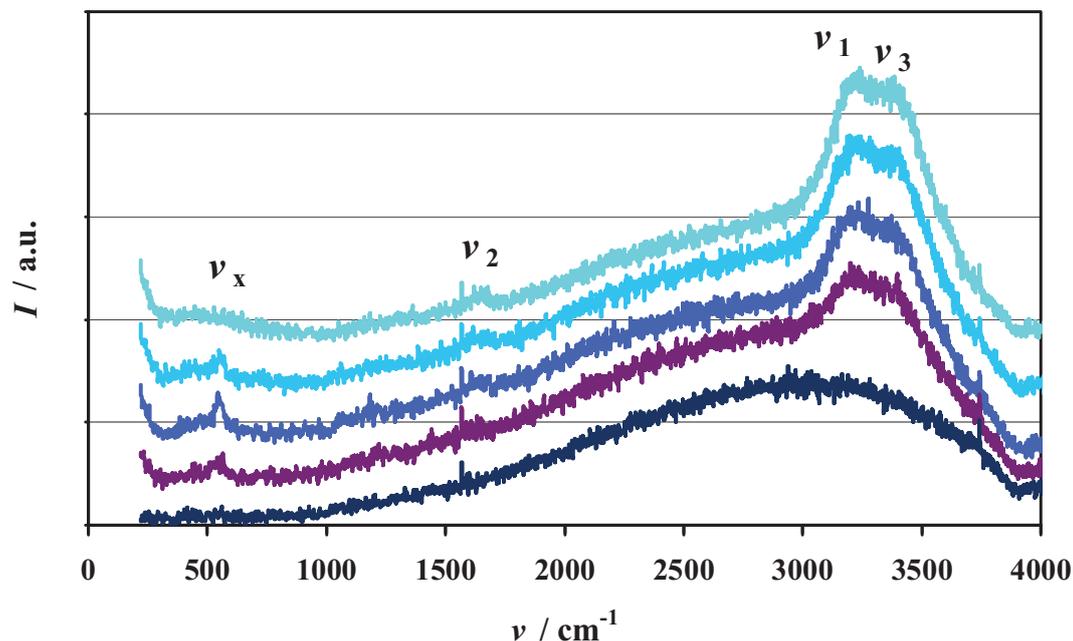


Abbildung 4.25: In-situ Ramanspektren einer gewachsenen Schicht bei verschiedenen Fokalhöhen. Angeregt mit einem Helium-Neon-Laser.

Die aufgenommenen Spektren zeigen die zu erwartenden Ramansignale aus dem Elektrolyten. Mit ν_1 gekennzeichnet ist das Ramansignal der asymmetrischen OH-Streckschwingungen, mit ν_3 die der symmetrische OH-Streckschwingung und mit ν_2 die der OH-Biegeschwingung. [81, 82]. Zusätzliche Informationen zu Molekülschwingungen sind in Abschnitt 2.15 notiert. Die durch Anregung mit dem Helium-Neon-Laser aufgenommenen Spektren zeigen eine breite, vermutlich durch Streueffekte hervorgerufene Untergrundstrahlung zwischen 1000 und 4000 Wellenzahlen.

Die Spektren zeigen ein weiteres Ramansignal bei $\nu = 550 \text{ cm}^{-1}$, welches in den gezeigten Abbildungen als ν_x gekennzeichnet ist. Wie die Ramanspektren des Höhenprofils in Abbildung 4.25 zeigen, ist die Intensität dieses Signals in der Mitte der Deckschicht am höchsten, während die Intensitäten der Ramansignale der OH-Streck- und Biegeschwingungen mit zunehmendem Abstand von der Probenoberfläche stetig größer werden. Zudem erhöht sich die Intensität dieses Signals mit der Wachstumszeit der Deckschicht, wie in Abbildung 4.24 zu sehen ist. Da die Dicke der Schicht zunimmt und der Fokus somit präziser in die Schicht justiert werden kann, nehmen die Signale des Wassers aus dem Elektrolyten

mit der Zeit ab. Das Ramansignal bei 550 Wellenzahlen resultieren aus der vermuteten Deckschicht.

4.9.2 Elektrochemische Untersuchungen

Die in-situ Ramanzelle ist ein Versuchsaufbau der es ermöglicht, elektrochemische und spektroskopische Experimente an der gleichen Probe in-situ zu kombinieren. Im folgenden Abschnitt sind elektrochemische Ergebnisse beschrieben, die vor und nach den spektroskopischen Messungen durchgeführt wurden.

Untersuchungen vor den spektroskopischen Messungen

Abbildung 4.26 zeigt den Ruhepotentialtransient einer Zinkprobe in der elektrochemischen in-situ Ramanzelle. Bei diesem Versuch ist der beschriebene sprunghafte Anstieg des Ruhepotentials schon nach knapp drei Minuten zu sehen.

Der Zeitpunkt, an dem das Ruhepotential auf das Deckschichtpotentialniveau anstieg zeigt, dass hier die gebildete Schicht bereits nach wenigen Minuten geschlossen war. Dies erklärt auch, dass das Ramansignal der Schicht bereits in dem ersten aufgenommenen Spektrum aus Abbildung 4.24 zu sehen ist.

Untersuchungen nach den spektroskopischen Messungen

Nachdem das letzte Ramanspektrum aufgenommen wurde, 24,5 Stunden nachdem der Versuch begann, wurden von dem Zink-Deckschicht-Elektrolyt-System innerhalb der elektrochemischen in-situ Ramanzelle, zwei elektrochemische Impedanzspektren im Abstand von einer Stunde aufgenommen. Diese sind in Abbildung 4.27 in der Bode-Auftragung dargestellt. Das erste Impedanzspektrum nach den spektroskopischen Messungen ist dunkelblau, das zweite hellblau dargestellt. Die durchgezogenen Linien zeigen die Datenverläufe der Beträge der Impedanz und die gestrichelten Linien die der Phasenverschiebungen. Mit fortschreitender Zeit steigt die Impedanz bei niedrigen Frequenzen an und das Maximum der Phasenverschiebung verlagert sich zu niedrigeren Frequenzen hin.

Diese Messungen zeigen, dass die zuvor beschriebenen Beobachtungen an einem alkalischen Zink-Elektrolyt-System ebenfalls unter den Versuchsbedingungen innerhalb der in-situ Ramanzelle angestellt werden können. Die Impedanzspektren, die in der elektrochemischen in-situ Ramanzelle aufgenommen wurden,

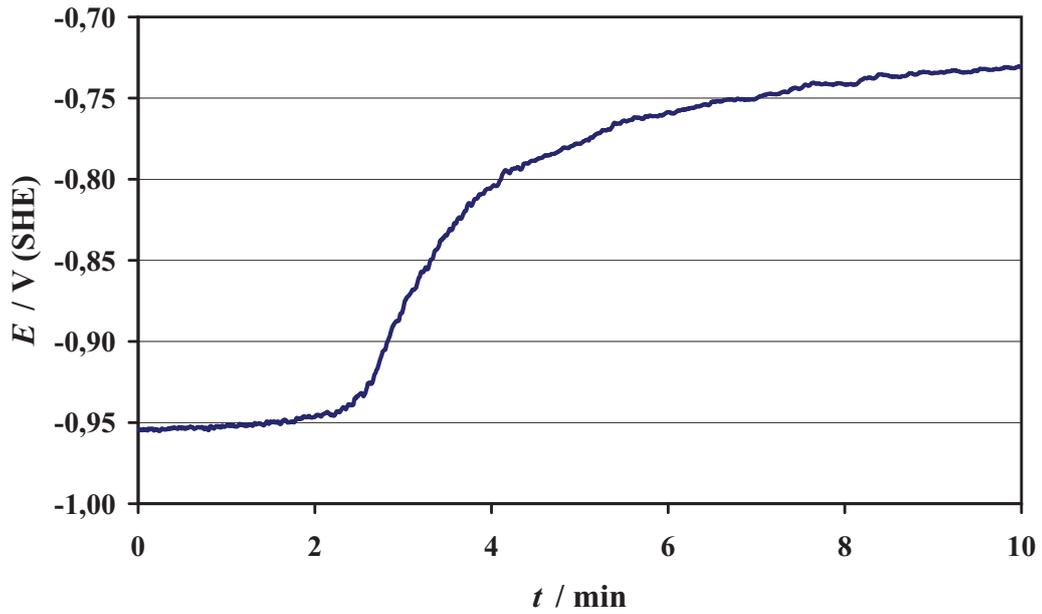


Abbildung 4.26: Ruhepotentialtransient einer Zinkprobe in der elektrochemischen in-situ Ramanzelle.

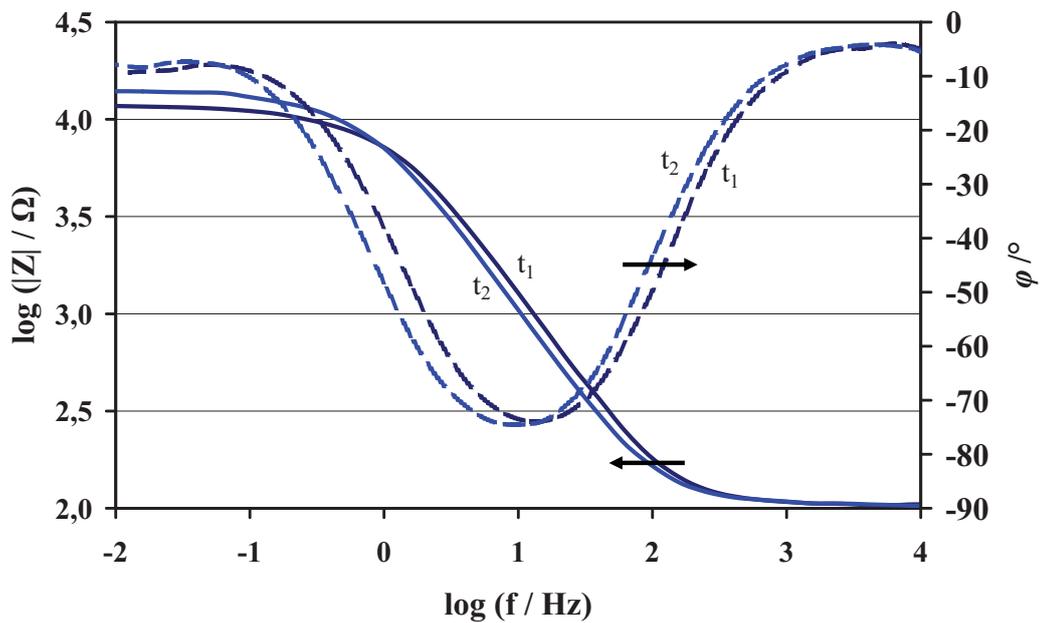


Abbildung 4.27: Elektrochemische Impedanzspektren einer Zinkprobe in der elektrochemischen in-situ Ramanzelle nach 24,5 Stunden (dunkelblau) und 25,5 Stunden (hellblau) Schichtwachstum in der Bode-Darstellung.

entsprechen in Ihrem Verlauf den bereits vorgestellten und diskutierten Spektren aus dem Impedanz-Titrator. Der Datenfit der elektrochemische Impedanzspektren ergab einen flächenbezogenen Schichtwiderstand $R_{Schicht} = 11,7 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ für die erste Messung und einen Schichtwiderstand für die zweite Messung von $R_{Schicht} = 13,9 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$.

Es konnte gezeigt werden, dass die vorgestellte elektrochemische Ramanzelle die Kombination von elektrochemischen und spektroskopischen Messungen in-situ ermöglicht.

4.9.3 In-situ Ramanspektroskopie in deuteriertem Elektrolyten

Um den molekularen Ursprung des in Abschnitt 4.9.1 beschriebenen Raman-signals aus der Deckschicht (ν_x) bestimmen zu können, wurden in-situ Raman-spektren des Zink-Elektrolyt-Systems in deuteriertem Elektrolyten aufgenommen. Sollten molekulare Schwingungen, an denen Wasserstoffatome beteiligt sind, dieses Signal erzeugen, würde ein Isotopeneffekt, der Austausch von Wasserstoff mit Deuterium, durch die Verschiebung dieses Signals, hin zu kleineren Wellenzahlen, zu sehen sein.

Herstellung der verdünnten, deuterierten Natronlauge

Um die Konzentration an OD^- -Ionen, den pD-Wert, zu erhöhen, wurde dem deuterierten Wasser, deuterierte Natronlauge zugegeben. Wie in Abschnitt 2.6 bereits beschrieben, lässt sich der pH-Wert messtechnisch durch Addieren eines Faktors direkt in den pD-Wert überführen. Der Versuch sollte bei einem, dem pH-Wert von 12.6 äquivalenten pD-Wert durchgeführt werden. Ein pH-Wert von 12.6 entspricht einer Konzentration an OH^- -Ionen von:

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 12.6 = 1.4 \quad \text{Gl. (4.16)}$$

$$c_{(\text{OH}^-)} = 10^{-1,4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} = 3,98 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \quad \text{Gl. (4.17)}$$

Da das Volumen an schwerer Natronlauge mit einem pD-Wert von 12.6, 250 ml betragen soll, errechnet sich die benötigte Stoffmenge an NaOD zu:

$$n_{(\text{NaOD})} = c_{\text{NaOD}} \cdot V_{\text{NaOD}} = 3,98 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 0,25 \text{ l} \quad \text{Gl. (4.18)}$$

$$n_{(\text{NaOD})} = 9,95 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad \text{Gl. (4.19)}$$

Ausgehend, von der zuvor errechneten Stoffmenge (Gleichung 4.19) folgt die Ermittlung der Masse über die molare Masse an NaOD von $M_{\text{NaOD}} = 41 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ nach:

$$m_{(\text{NaOD})} = c_{\text{NaOD}} \cdot M_{\text{NaOD}} = 9,95 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot 41 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \quad \text{Gl. (4.20)}$$

$$m_{(\text{NaOD})} = 0,408 \text{ g} \quad \text{Gl. (4.21)}$$

Die deuterierte Natronlauge lag 30%ig in D_2O vor. Die benötigte Masse an schwerer Natronlauge errechnet sich durch Multiplikation mit dem Faktor $\frac{100}{30}$:

$$m_{(\text{NaOD } 30\% \text{ ig})} = 0,408 \text{ g} \cdot \frac{100}{30} = 1,36 \text{ g} \quad \text{Gl. (4.22)}$$

Somit benötigt man 1,36 g 30%ige NaOD in 250 ml D_2O um deuterierte Natronlauge mit einer Konzentration von $3,98 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{D}_2\text{O}$ zu erhalten. Nach dem Ansetzen der Lösung wurde der pH- bzw. der pD-Wert gemessen.

Die Messung mit der pH-Glaselektrode ergab einen Wert von $\text{pH} = 12,2$, was unter Berücksichtigung von Gleichung 2.16 und somit der Korrektur um +0.4 pH-Einheiten genau zu dem gewünschten, äquivalenten pD-Wert von 12.6 führt.

Spektroskopische Untersuchungen

Es wurden zu den Zeiten $t_1 = 0,25 \text{ h}$, $t_2 = 6,0 \text{ h}$, $t_3 = 12,0 \text{ h}$ und $t_4 = 24,0 \text{ h}$ Ramanspektren in fünf verschiedenen Fokalhöhen aufgenommen. Da die höhere Leistung des Argon-Ionen-Lasers zu einem günstigeren Signal-Rausch-Verhältnis führt, wurden die Ramanspektren mit einem Argon-Ionen-Laser bei einer Leistung von $P = 30 \text{ mW}$ angeregt. Die Belichtungszeit lag bei 5 Minuten.

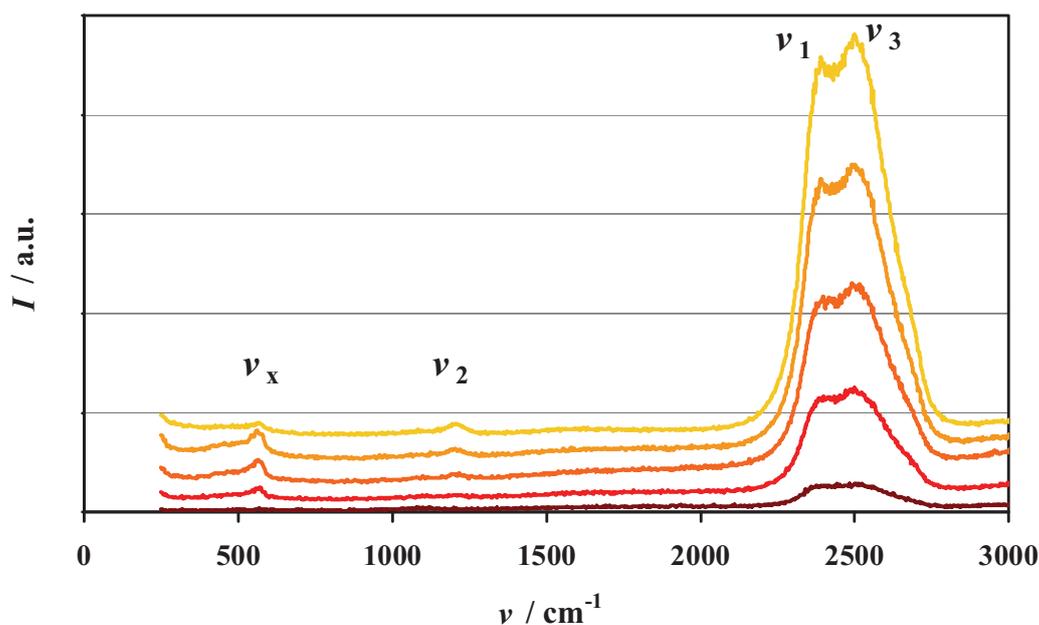


Abbildung 4.28: Ramanspektren einer in deuterierter Umgebung gewachsenen Schicht bei verschiedenen Fokalhöhen.

Ramanspektren einer 24 Stunden lang gewachsenen Schicht aus verschiedenen Fokalhöhen sind in Abbildung 4.28 zu sehen. Die Lage der Grundlinien sind der Übersichtlichkeit halber angepasst worden. Es sind die zu erwartenden Ramansignale aus dem Elektrolyten zu sehen. Mit ν_1 gekennzeichnet sind die asymmetrischen OD-Streckschwingungen, mit ν_3 die symmetrische OD-Streckschwingung und mit ν_2 die OD-Biegeschwingung, wobei sich in dem intensiven Ramansignal zwischen 2300 und 2800 Wellenzahlen zusätzlich noch die zweite harmonische OD-Biegeschwingung verbirgt [61]. Auch in diesem Spektrum ist das Signal aus der Deckschicht vorhanden, welches mit ν_x gekennzeichnet ist.

Abbildung 4.29 zeigt die Ramanspektren des Zink-Elektrolyt-Systems nach 24,5 Stunden in wässriger (blau) und nach 24 Stunden in deuterierter (orange) Umgebung im Vergleich. Die Signale aus den Deckschichten bei 550 Wellenzahlen zeigen den gleichen Verlauf. Es ist kein Isotopeneffekt zu erkennen, wie ein Ausschnitt des Spektrums in Abbildung 4.30 im Detail zeigt.

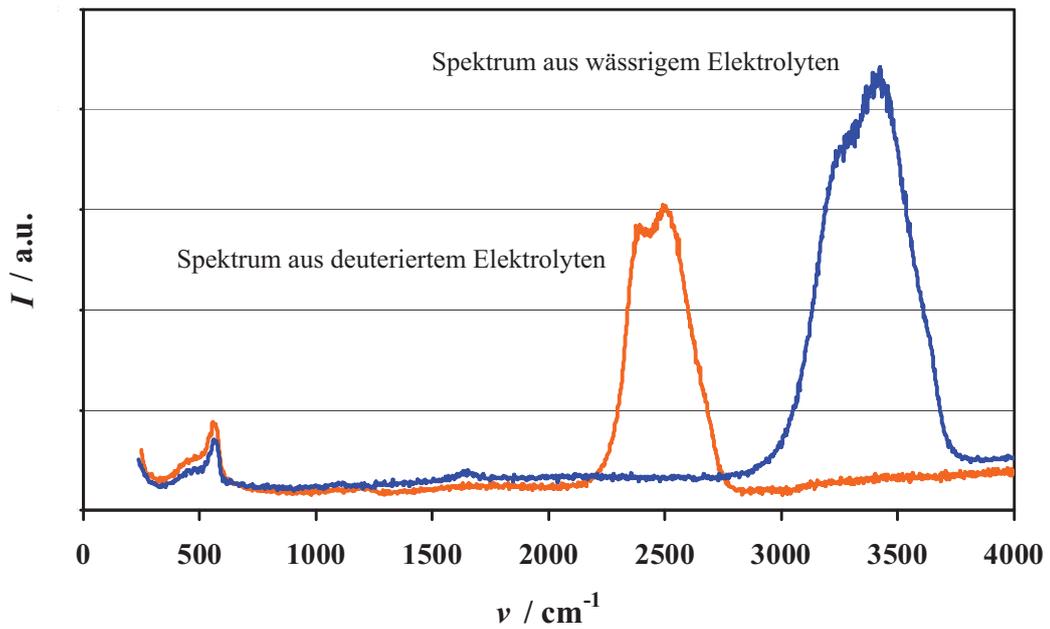


Abbildung 4.29: Vergleich der Ramanspektren in wässriger (blau) und deuterierter (orange) Umgebung.

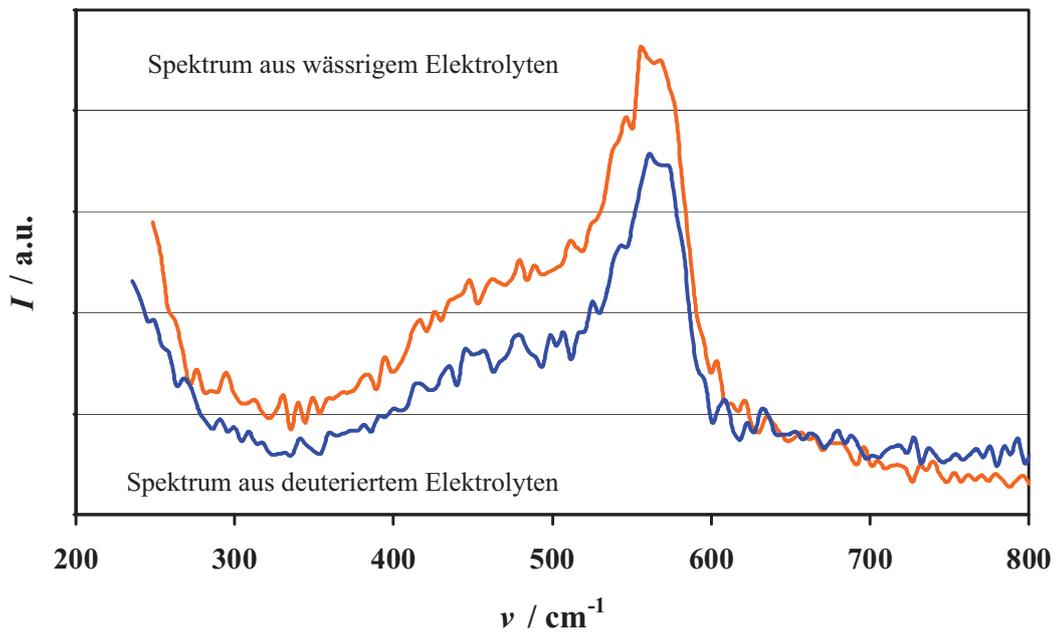
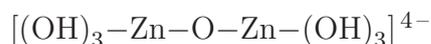


Abbildung 4.30: Vergleich des Schichtsignals in wässriger (blau) und deuterierter (orange) Umgebung. Ausschnitt aus Abbildung 4.29.

4.10 Simulation von Schwingungsspektren

Um aufgrund des Ramansignals aus der Deckschicht auf die Zusammensetzung der Schicht schließen zu können, wurden Schwingungsspektren verschiedener Verbindungen berechnet. Das Deckschichtsignal zeigt bei dem Austausch von OH^- zu OD^- -Ionen keinen Isotopeneffekt. Folglich muss dieses Signal von einer Schwingung verursacht werden, an der keine Protonen oder Deuteronen beteiligt sind.

Dirkse berichtet über Untersuchungen an übersättigten Zinkatlösungen, die bei dem Entladevorgang von Zink-Alkali-Batterien auftreten [83]. Einen Hinweis auf die Struktur der Deckschicht lieferten Debiemme-Chouvy et al. [84]. Basierend auf der Arbeit von Dirkse schlugen Sie ein 'Polymeres Zinkat' mit folgender Struktur vor:



Einen weiteren Hinweis lieferten Kawska et al. [85], die Computersimulationen über den Keimbildungsprozess von Zinkoxid Nanopartikeln präsentierten. Abbildung 4.31 zeigt den von Kawska et al. vorgeschlagenen initialen Schritte der Keimbildung als $[\text{Zn}_2(\text{OH})_3]^{2+}$. In grau sind Zinkatome, in weiss Wasserstoffatome und in rot Sauerstoffatome dargestellt. Auch hier sind Zn-O-Zn-Bindungen als Vorstufe zum ZnO-Kristall vorhanden. In Analogie zu den entsprechenden Wolframverbindungen [86, 87] wird für Zinkoxid-Zinkhydroxid-Mischverbindungen im folgenden der Ausdruck Zinksäuren verwendet.

Ausgehend von diesen Hinweisen wurden die Strukturen und die Schwingungsfrequenzen verschiedener Zinksäuren nach der Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechnet.

DFT-Rechnungen

Die Dichtefunktionaltheorie ist ein Verfahren zur Berechnung grundlegender Eigenschaften von Vielelektronensystemen. Es beruht auf der ortsabhängigen Dichteverteilung der Elektronen des Systems [88, 89].

Die Optimierung der Struktur des in Abbildung 4.32 gezeigten Moleküls und die Schwingungsfrequenzen wurden mit dem Programm Gaussian03 [90] unter Verwendung der Methode B3LYP [91–94] und des Basissatzes TZVP [95, 96]

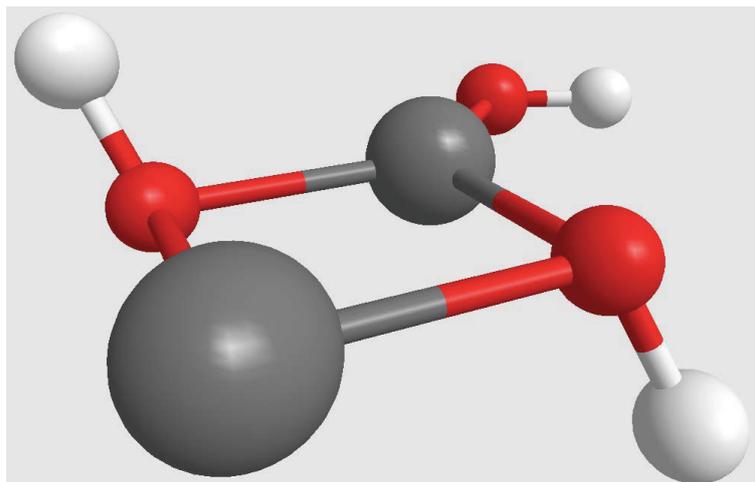


Abbildung 4.31: Von Kawska et al. vorgeschlagener, initialer Schritt der Keimbildung von Zinkoxid-Nanopartikeln über $[\text{Zn}_2(\text{OH}_3)]^{2+}$.

berechnet. In Abbildung 4.32 ist die einfachste Zinksäure mit vier koordinierten Wassermolekülen zu sehen. Zinkatome sind groß und grau, Wasserstoffatome klein und grau und Sauerstoffatome rot dargestellt.

Die Rechnung ergab die in Tabelle 4.2 aufgezeigten Zn–O–Zn- und O–Zn–O-Schwingungen, bei denen sich die Bindungslänge zwischen Sauerstoff- und Zinkatomen ändert. Die Schwingungen bei 432 und 469 cm^{-1} sowie die Schwingungen bei 646 und 706 cm^{-1} unterscheiden sich durch verschiedenen Kopplungen zu den koordinierten Wassermolekülen.

Tabelle 4.2: Ergebnisse der DFT-Rechnungen für Zn–O–Zn-Schwingungen im abgebildeten Zinksäuremolekül.

Wellenzahl / cm^{-1}	Art der Schwingung
432	Zn–O–Zn Symmetrische Streckschwingung
469	Zn–O–Zn Symmetrische Streckschwingung
542	O–Zn–O Symmetrische Streckschwingung
576	Zn–O–Zn Asymmetrische Streckschwingung
601	O–Zn–O Asymmetrische Streckschwingung
646	Zn–O–Zn Asymmetrische Streckschwingung
706	Zn–O–Zn Asymmetrische Streckschwingung

Weitere Strukturoptimierungen für Zinksäuren mit zwei, drei und vier Zinkatomen, wie sie in den Abbildungen 4.33 a-c dargestellt sind, wurden mit dem Programm Spartan'08 [97] unter der Verwendung der Methode B3LYP und des Basissatzes 6-31G* [98–100] berechnet. In Abbildung 4.33 a-c sind Zinkatome

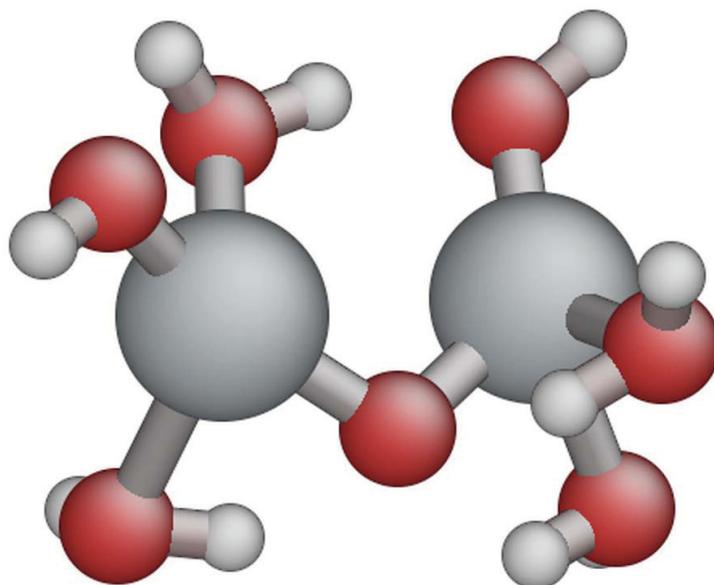


Abbildung 4.32: Struktur der Zink-2-säure $[\text{HO-Zn-O-Zn-OH}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Berechnet mittels dichtefunktional-theoretischem Ansatz.

grün, Wasserstoffatome grau und Sauerstoffatome rot dargestellt. Die Strukturoptimierung führt bei den gezeigten Verbindungen immer zu nichtlinearen Molekülen.

In Abbildung 4.34 sind die errechneten Schwingungen für das Zink-3-säure Molekül dargestellt. Die symmetrische Streckschwingung der inneren Sauerstoffatome kann bei 463 cm^{-1} und die asymmetrische bei 521 cm^{-1} beobachtet werden. Eine symmetrische Kombinationsschwingung der inneren und äußeren Sauerstoffatome ist bei 634 cm^{-1} und eine asymmetrische Kombinationsschwingung bei 659 cm^{-1} zu sehen. Die errechneten Schwingungsfrequenzen für die drei gerechneten Strukturen sind in den Tabellen 4.3 bis 4.5 zusammengefasst.

Die Anzahl der möglichen Zn–O–Zn-Schwingungen nimmt mit der Anzahl der Zinkatome im Molekül zu. Die Berechnungen der Schwingungsspektren zeigen, dass sich symmetrischen und asymmetrischen Zn–O–Zn-Streckschwingungen mit wachsender Molekülgröße zu niedrigeren Wellenlängen verschieben. Die berechneten Zn–O–Zn-Schwingungen sind in einem Bereich von $430 - 780 \text{ cm}^{-1}$ zu sehen. Dies deckt sich nicht vollständig mit dem gemessenen Ramansignal aus der Deckschicht zwischen 350 und 600 cm^{-1} .

Im Bereich des experimentell beobachteten Ramansignals der Deckschicht sind nach DFT-Rechnungen verschiedene symmetrische und asymmetrische

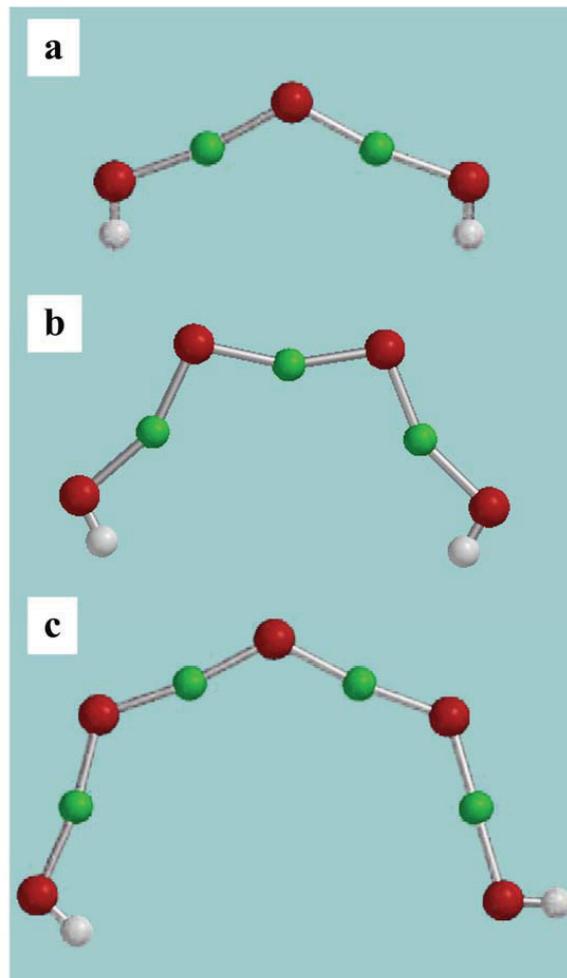


Abbildung 4.33: Mittels DFT-Rechnungen optimierte Strukturen für verschiedene Zinksäuren.

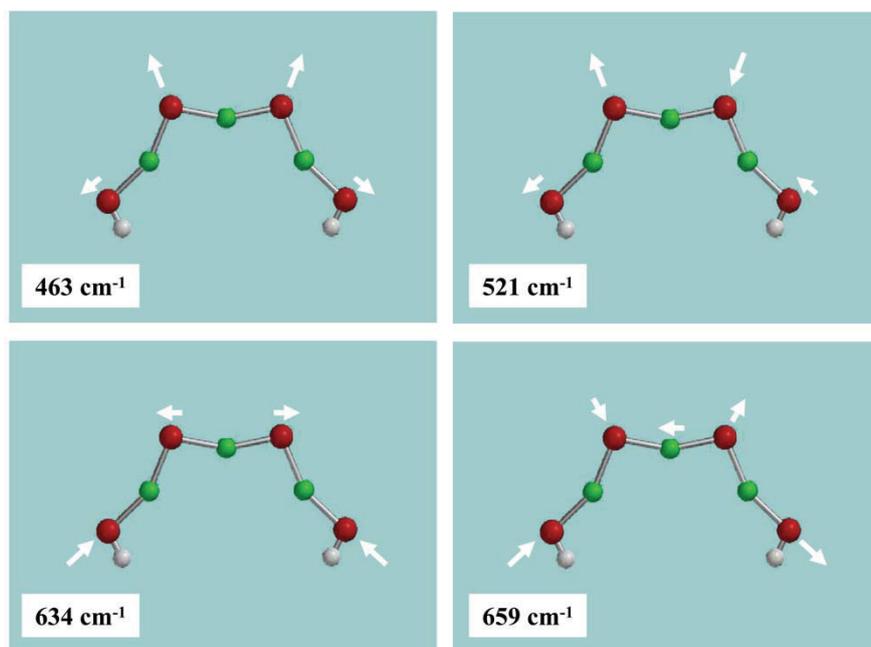


Abbildung 4.34: Mittels DFT-berechnete Schwingungen der Zink-3-Säure.

Tabelle 4.3: Ergebnisse der DFT-Rechnungen für Schwingungen der Zink-2-Säure.

Wellenzahl / cm^{-1}	Art der Schwingung
482	Zn–O–Zn Symmetrische Streckschwingung
617	Zn–O–Zn Asymmetrische Streckschwingung

Tabelle 4.4: Ergebnisse der DFT-Rechnungen für Schwingungen der Zink-3-Säure.

Wellenzahl / cm^{-1}	Art der Schwingung
463	Zn–O–Zn Symmetrische Streckschwingung innen
521	Zn–O–Zn Asymmetrische Streckschwingung innen
634	Zn–O–Zn Symmetrische Kombinationsschwingung
659	Zn–O–Zn Asymmetrische Kombinationsschwingung

Tabelle 4.5: Ergebnisse der DFT-Rechnungen für Schwingungen der Zink-4-Säure.

Wellenzahl / cm^{-1}	Art der Schwingung
442	Zn–O–Zn Symmetrische Streckschwingung
477	Zn–O–Zn Asymmetrische Streckschwingung innen
540	Zn–O–Zn Symmetrische Streckschwingung innen
640	Zn–O–Zn Asymmetrische Streckschwingung endständig
651	Zn–O–Zn Symmetrische Streckschwingung endständig
774	Zn–O–Zn Asymmetrische Streckschwingung mittig

Zn–O–Zn-Schwingungen angesiedelt. Dies stützt die Vermutung, dass die untersuchte Deckschicht aus Zinksäuren aufgebaut ist.

4.11 Fotos und REM-Bilder untersuchter Schichten

Verschiedene Proben sind mikroskopisch und rasterelektronenmikroskopisch (REM) untersucht worden. Im folgenden Abschnitt sind die Ergebnisse dargestellt. Die untersuchten Proben sind in Abbildung 4.35 zu sehen.

Die Abbildung 4.36 zeigen REM-Aufnahmen der Proben a bis d. Die Proben a und b aus dem Impedanz-Titrator und der elektrochemischen in-situ Ramanzelle haben eine ähnliche, schuppenartige Oberflächenstruktur. Die Schuppen sind von rau wirkenden Bereichen umgeben.

Die Oberflächen der Proben a und c wuchsen bei einem pH-Wert von 12.4 für 24 h, jedoch befand sich die Probe c in einem Elektrolyten, der mit Zinkat gesättigt war. Die Oberfläche der Probe c zeigt ebenfalls eine schuppenartige Struktur, diese wirkt jedoch kompakter, es sind weniger rau wirkende Bereiche zu sehen. Auf Probe d ist die schuppenartige Struktur nicht zu sehen. Die Oberfläche wirkt zerfurcht und porös.

Die Proben a und b weisen die gleiche, teilweise raue und unebene Oberflächenstruktur auf. Die Deckschicht wächst demnach in der in-situ Ramanzelle genauso wie im Impedanz Titrator. Die Deckschicht der Probe c wuchs in einem, mit Zinkationen gesättigten Elektrolyten, um das Auflösen der Deckschicht zu verhindern. Die Oberflächenaufnahme der Probe c wirkt im Vergleich zu den Aufnahmen der Proben a und b wesentlich geordneter und kompakter.

In den Abbildungen 4.37 e₁ bis e₄ sind REM-Aufnahmen der Oberfläche der Zinkprobe e zu sehen, die für 15 Stunden bei einem pH-Wert von 11.8 korrodierte. Wie in Abbildung 4.35 e zu erkennen ist, bildeten sich auf dieser Probe weisse Korrosionsprodukte. Auf den REM-Aufnahmen sind Strukturen in Gestalt und Vielfalt zu sehen, wie sie vom Zinkoxid bekannt sind. Die Strukturen haben die Form von Blüten e₁, dünnen Stäbchen e₂, e₃, und Spähren e₄, die von verschiedenen Autoren bereits beschrieben wurden [101–107].

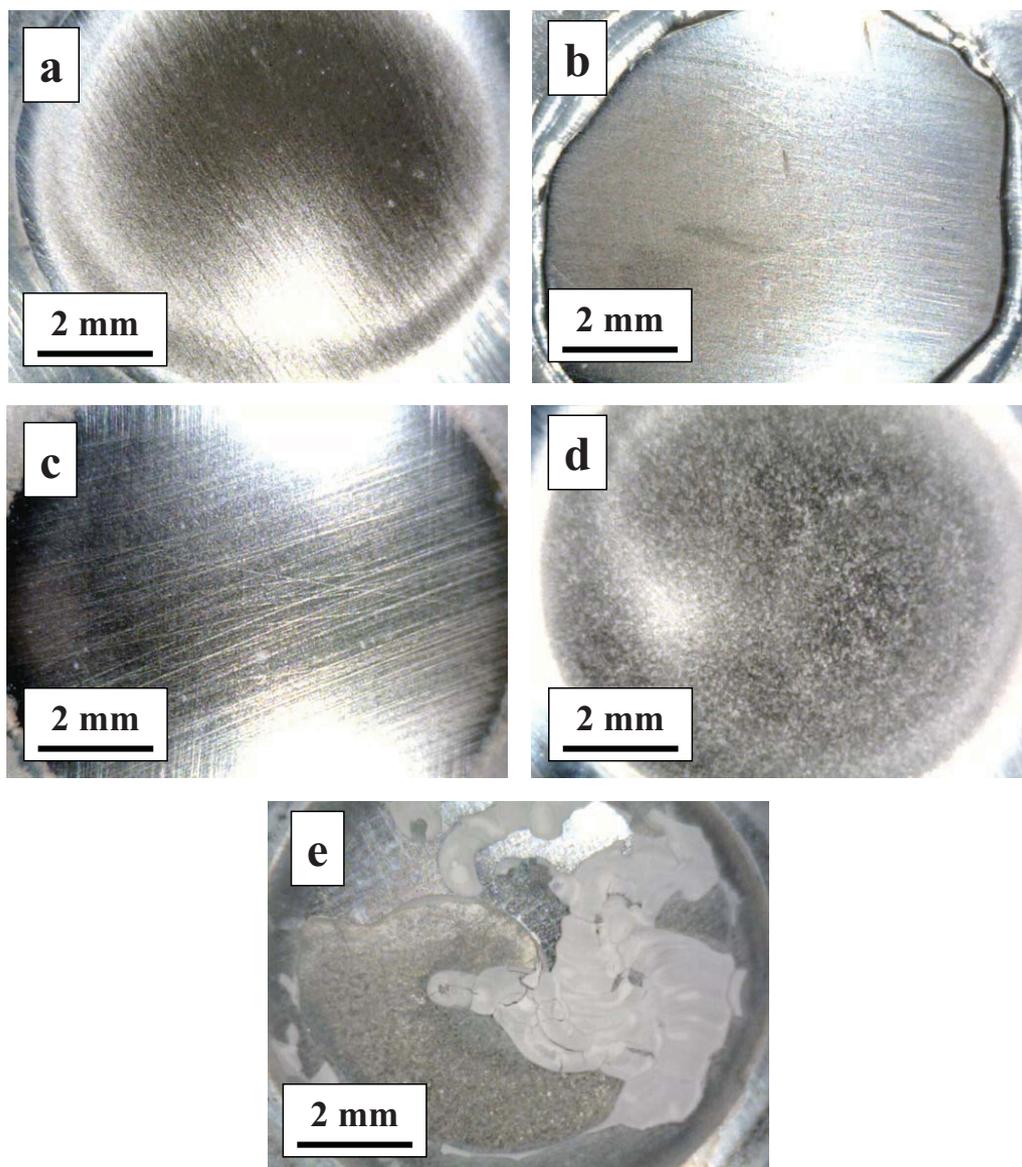


Abbildung 4.35: Optisch Aufnahmen der untersuchten Proben. Probe b wurde in der in-situ Ramanzelle untersucht, die übrigen mit dem Impedanz-Titrator. Probe a wurde für 24 Stunden bei einem pH-Wert von 12.4 untersucht, Probe b für 26 Stunden bei einem pH-Wert von 12.6, Probe c für 24 Stunden in gesättigter Zinkatlösung bei einem pH-Wert von 12.4, Probe d für 14 Stunden bei einem pH-Wert von 13.2 und Probe e für 15 Stunden bei einem pH-Wert von 11.8

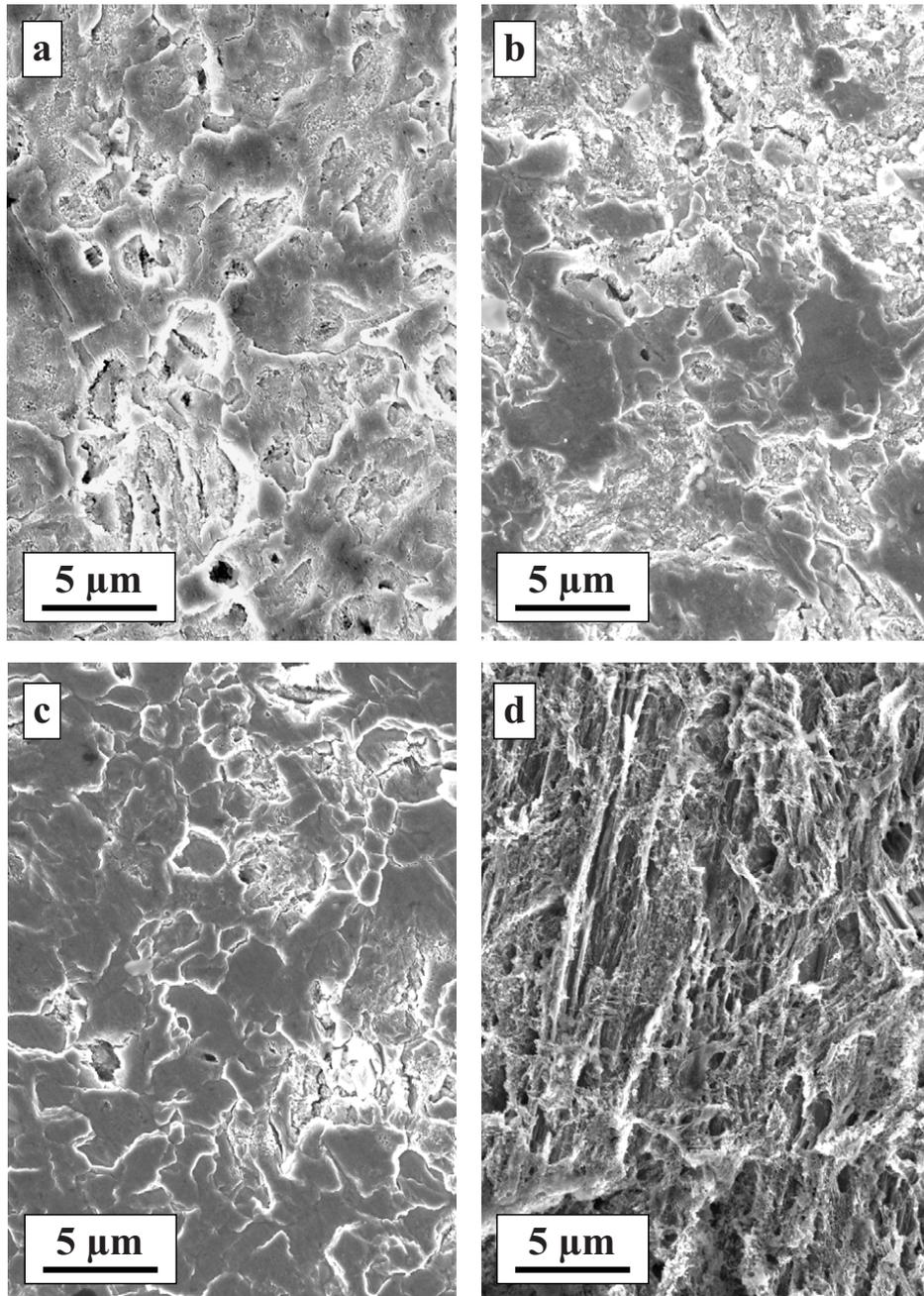


Abbildung 4.36: REM-Aufnahme der Oberflächen der Proben a-d. Probe b wurde in der in-situ Ramanzelle untersucht, die übrigen mit dem Impedanz-Titrator. Probe a wurde für 24 Stunden bei einem pH-Wert von 12.4 untersucht, Probe b für 26 Stunden bei einem pH-Wert von 12.6, Probe c für 24 Stunden in gesättigter Zinkatlösung bei einem pH-Wert von 12.4 und Probe d für 14 Stunden bei einem pH-Wert von 13.2.

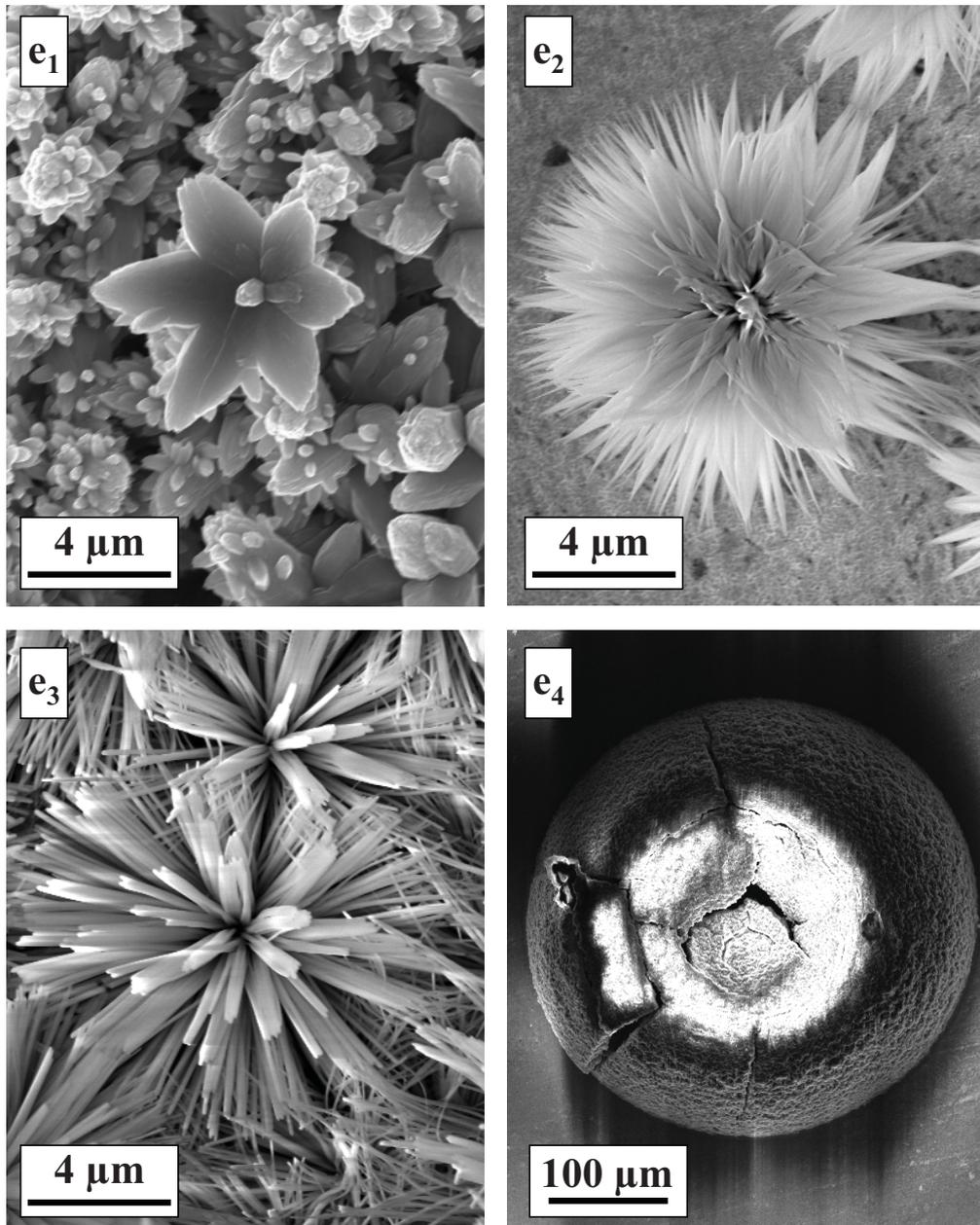


Abbildung 4.37: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen verschiedener Kristallstrukturen der weißen Korrosionsprodukten auf einer Zinkprobe, die beginnend bei einem pH-Wert von 11.8 für 15 Stunden korrodierte.

5 Diskussion der Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse dieser Arbeit zusammen gefasst und eine Theorie für die Passivierung von Zink in einem definierten alkalischen pH-Bereich aufgestellt.

5.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

In alkalischer Umgebung weichen die Werte des Ruhepotentials eines Zink-Elektrolyt-Systems von den, auf thermodynamischen Überlegungen basierenden Vorhersagen nach Pourbaix ab (vergleiche hierzu Abbildung 4.10 und [23]). Innerhalb weniger Minuten steigt das Ruhepotential in einem pH-Bereich von 12.0 bis 12.7 steil mit bis zu $80 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$ um einige 100 mV an. Die Potentiale liegen 250 mV bis 500 mV oberhalb der thermodynamisch zu erwartenden Werte.

Um zu überprüfen, ob diese Beobachtung mit einer Veränderung der Probenoberfläche einhergeht, wurden elektrochemische Impedanzspektren aufgenommen. Nach dem sprunghaften Anstieg des Ruhepotentials zeigten die Impedanzspektren einen Verlauf, der sich durch ein Ersatzschaltbild mit einem parallelen R-CPE-Schaltkreis in Kombination mit einem seriellen Widerstand darstellen lässt. Die gemachten Beobachtungen wurden genutzt, um für weitere Untersuchungen eine Arbeitshypothese zu formulieren.

Diese Arbeitshypothese sieht die Bildung einer Deckschicht auf der Zinkoberfläche vor. Die parallele R-CPE-Kombination entspricht den elektrischen Eigenschaften der Deckschicht, während der serielle Widerstand als Elektrolytwiderstand interpretiert wird. Die Deckschicht bildet in alkalischen Elektrolyten ein Ruhepotential aus, welches sich von dem Ruhepotential einer reinen Zinkprobe unterscheidet. Wenn die Zinkoberfläche komplett bedeckt ist, steigt das Ruhepotential des Systems und die Impedanz bei niedrigen Frequenzen deutlich an. Der zuvor bestimmte pH-Bereich, in dem das Zink-Elektrolyt-System nicht den

theoretischen Voraussagen entspricht, ist der Bereich in dem die Deckschicht stabil ist.

Es wurden Transienten des Schichtwiderstandes, des Ruhepotentials und des pH-Wertes bei verschiedenen pH-Werten innerhalb des Stabilitätsbereiches der Deckschicht aufgenommen. Während der pH-Wert des Elektrolyten durch den Verbrauch an OH^- -Ionen stetig absinkt, steigt der elektrische Widerstand und das Ruhepotential innerhalb weniger Minuten sprunghaft und danach langsamer weiter an. Erreicht der pH-Wert des Elektrolyten einen Wert von weniger als 12.0, fällt nach kurzer Zeit der Widerstand auf weniger als $100\ \Omega$ und das Ruhepotential auf $-0,8\ \text{V}$ ab. Die Deckschicht ist dann nicht mehr geschlossen. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines Probenquerschnittes zeigen deutlich die Deckschicht auf dem Zinksubstrat. Mit einem konfokalen Rasterlasermikroskop wurden Aufnahmen einer Probenoberfläche angefertigt. Bereiche, die mit der Schicht bedeckt sind und Bereiche, in denen die Deckschicht mechanisch entfernt wurde, können auf diesen Aufnahmen klar unterschieden werden. Aus diesen Aufnahmen ist eine Deckschichtdicke von $2,4\ \mu\text{m}$ bis $3,4\ \mu\text{m}$ zu ermitteln. Bestimmungen der Zinkionenkonzentration im Elektrolyten mittels induktiv gekoppeltem Plasma mit Massenspektrometrie haben gezeigt, dass die Konzentration an Zink im Elektrolyten mit der Zeit gleichmäßig ansteigt.

Da davon ausgegangen wurde, dass sich die Deckschicht aus dem Zink der Probe und Hydroxidionen aus dem Elektrolyten bildet, wurde anhand des Verbrauchs an Hydroxidionen bei verschiedenen pH-Werten eine Kinetik für den Schichtaufbau bestimmt. Um das Auflösen der Deckschicht zu verhindern, was durch die Bildung von Zinkaten zusätzlich zu einem Verbrauch an Hydroxidionen führt, wurden diese Versuche in gesättigten Zinkatlösungen durchgeführt. Die Kinetik des Schichtabbaus wurde ermittelt, indem die zeitliche Änderung der Zinkkonzentration im Elektrolyten bei verschiedenen pH-Werten bestimmt wurde. Die Reaktionskinetik für den Schichtaufbau ist um einen Faktor 100 schneller als der Schichtabbau. Beide Reaktionsgeschwindigkeiten steigen mit wachsendem pH-Wert an.

Röntgenbeugungsexperimente an einer getrockneten Schicht haben gezeigt, dass diese aus hexagonalem Zinkoxid besteht. Eine feuchte Deckschicht auf einer Proben war röntgenamorph.

Unter Verwendung der elektrochemischen in-situ Ramanzelle konnte der Deckschicht ein Ramansignal zugeordnet werden. Es konnten elektrochemische und

ramanspektroskopische Experimente kombiniert durchgeführt werden. Spektroskopische Untersuchungen in deuteriertem Elektrolyten haben gezeigt, dass das Ramansignal der Deckschicht keinen Isotopeneffekt zeigt. Es sind also keine Protonen oder Deuteronen an der Schwingung beteiligt, die zu diesem Signal führt. Die Lage des experimentell bestimmten Ramansignals aus der Schicht deckt sich mit der Lage der aus DFT-Rechnungen erhaltenen Frequenzen für verschiedene Zn–O–Zn-Schwingungen. Diese Beobachtungen, zusammen mit Hinweisen aus der Literatur lassen den Schluss zu, dass sich die beobachtete Deckschicht aus Zinksäuren aufbaut. Der Begriff Zinksäure wurde in Analogie zu den entsprechenden Polyoxosäuren des Wolframs eingeführt.

5.2 Zinkpassivierung in alkalischen Lösungen

Zu den schon zuvor beschriebenen, aber nicht vollständig verstandenen Beobachtungen der elektrochemischen Eigenschaften eines alkalischen Zink-Elektrolyt-Systems, konnte im Rahmen dieser Arbeit eine Theorie erstellt werden.

Die durchgeführten Experimente zeigen, dass sich in einem engen alkalischen pH-Bereich eine passive Deckschicht bildet. Eine plausible Erklärung ist die Bildung von Zinksäuren unterschiedlicher Kettenlänge der verallgemeinerten Formel $\text{HO-Zn-(O-Zn)}_x\text{-OH}$. Es ist anzunehmen, dass sich diese Struktur auch außerhalb des beobachteten Passivbereiches bildet. Sie führen jedoch zunächst noch nicht zu einer geschlossenen Deckschicht. Der sprunghafte Anstieg in den Ruhepotentialtransienten und in den Impedanztransienten zeigt eindeutig, dass der überwiegende Teil der Elektrode bereits zu Beginn des Experiments bedeckt ist. Anders lässt sich der rapide Wechsel in der Kinetik nicht erklären. Im folgenden (Abbildung 5.1) wird ein erster Vorschlag zur Erweiterung des Pourbaix-Diagramms für Zink gemacht, der diesem Effekt Rechnung trägt.

Die in der Einleitung aufgeführte Beobachtung einer Passivierung von verzinktem Stahl in Frischbeton, ist folglich auf die Bildung einer aus Zinksäuren bestehenden Passivschicht zurückzuführen. Die von Ogle et al. beschriebenen Bereiche mit verringertem Korrosionsstrom auf korrodierten Schnittflächen verzinkter Stahlbleche sind nur auf die Bildung von Zinksäureschichten zurückzuführen, wenn der pH-Wert nicht richtig bestimmt wurde. Ogle et al. [25] bestimmte den pH-Wert zu $\text{pH} = 10.0$. Der pH-Wert liegt somit 2 pH-Einheiten unterhalb

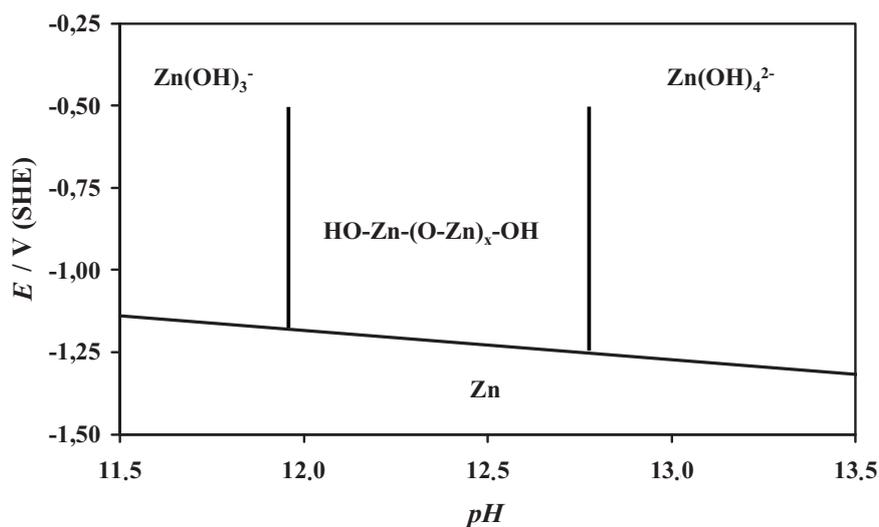


Abbildung 5.1: Ausschnitt des um den Dominanzbereich der Zinksäuren erweiterten Pourbaix-Diagramms für Zink.

des bestimmten Stabilitätsbereiches der passiven Zinksäureschicht. Vermutlich wurde der lokale pH-Wert nicht präzise genug bestimmt.

Ebenfalls konnte anhand der Durchführung von kombinierten Transientenbestimmung des pH-Wertes und der Impedanz, Ruhepotentialbestimmungen und elektrochemischer Impedanzmessungen bei konstantem pH-Wert im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass der entwickelte Impedanz-Titrator, aufgrund des flexiblen Einsatzes von verschiedenen, automatisierten Messreihen, ein leistungsstarkes Instrument zur Erforschung von pH-Wert abhängigen Korrosionserscheinungen ist.

5.3 Ausblick

Unter Verwendung des Impedanz-Titrators können nicht nur elektrochemische Experimente unter pH-Wertänderungen durchgeführt werden. Ebenso kann zum Beispiel der Einfluss der Konzentrationsänderung von Ionen wie Chlorid oder Korrosionsinhibitoren untersucht werden. Um pH-Wertänderungen zu sauren pH-Werten hin zu realisieren, kann die Kolbenbürette mit Säuren befüllt werden. Hierdurch ließe sich zum Beispiel der Auflösengang einer Zinkcarbonatschicht beim Übergang zu sauren pH-Werten hin untersuchen. Diese Zinkcarbonatschicht kann, durch Einleiten von CO_2 in den Elektrolyten, in-situ gebildet

werden. Durch den Einsatz mehrerer Kolben-Büretten mit unterschiedlich konzentrierten Säuren und Basen kann dem Impedanz-Titrator nahezu der gesamte pH-Bereich zugänglich gemacht werden.

Literaturverzeichnis

- [1] *The Handbook of Chemistry and Physics - Seite B-37* The Chemical Rubber Publishing Company, Ohio 51st Aufl. 1970.
- [2] *Metallstatistik 2007* Wirtschaftsvereinigung Metalle, Düsseldorf 2008.
- [3] W. Fürbeth, M. Stratmann “The delamination of polymeric coatings from electrogalvanised steel - a mechanistic approach. Part 1: Delamination from a defect with intact zinc layer” *Corrosion Science* **43** (2001) 207.
- [4] T. H. Muster, I. S. Cole “The protective nature of passivation films on zinc: Surface charge” *Corrosion Science* **46** (2004) 2319.
- [5] *5.4 Korrosionsverhalten von Zinküberzügen an der Atmosphäre* Arbeitsblätter Feuerverzinken, Institut Feuerverzinken, Düsseldorf 2008.
- [6] A. Kessler, U. Pegelow *Patent EP 1657295B1: Compound enthaltend ein Zinksalz und ein kristallines, schichtförmiges Silikat* 2007.
- [7] H. Hens, A. Janssens, R. J. Zheng “Zinc roofs: An evaluation based on test house measurements” *Building and Environment* **38** (2003) 795.
- [8] A. R. Marder “The metallurgy of zinc-coated steel” *Progress in Materials Science* **45** (2000) 191.
- [9] H. M. Ledbetter “Elastic properties of zinc - compilation and a review” *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **6** (1977) 1181.
- [10] N. Wiberg *Lehrbuch der Anorganischen Chemie - Kapitel 23* Walter de Gruyter, Berlin, New York 1995.
- [11] J. P. McClung, A. G. Scrimgeour “Zinc: An essential trace element with potential benefits to soldier” *Military Medicine* **170** (2005) 1048.
- [12] W. I. Park, G. C. Yi, J. W. Kim, S. M. Park “Schottky nanocontacts on ZnO nanorod arrays” *Applied Physics Letters* **82** (2003) 4358.

- [13] S. Sakohara, M. Ishida, M. A. Anderson “Visible luminescence and surface properties of nanosized ZnO colloids prepared by hydrolyzing zinc acetate” *Journal of Physical Chemistry B* **102** (1998) 10169.
- [14] D. C. Look, B. Claffin, Y. I. Alivov, S. J. Park “The future of ZnO light emitters” *Physica Status Solidi a* **201** (2004) 2203.
- [15] H. Rensmo, K. Keis, H. Lindstrom, S. Sodergren, A. Solbrand, A. Hagfeldt, S. E. Lindquist, L. N. Wang, M. Muhammed “High light-to-energy conversion efficiencies for solar cells based on nanostructured ZnO electrodes” *Journal of Physical Chemistry B* **101** (1997) 2598.
- [16] A. I. Inamdar, S. H. Mujawar, S. B. Sadale, A. C. Sonavane, M. B. Shelar, P. S. Shinde, P. S. Patil “Electrodeposited zinc oxide thin films: Nucleation and growth mechanism” *Solar Energy Materials and Solar Cells* **91** (2007) 864.
- [17] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Q. Yan, Y. Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. D. Yang “Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers” *Science* **292** (2001) 1897.
- [18] S. L. Cho, J. Ma, Y. K. Kim, Y. Sun, G. K. L. Wong, J. B. Ketterson “Photoluminescence and ultraviolet lasing of polycrystalline ZnO thin films prepared by the oxidation of the metallic Zn” *Applied Physics Letters* **75** (1999) 2761.
- [19] F. P. Gasparro, M. Mitchnick, J. F. Nash “A review of sunscreen safety and efficacy” *Photochemistry and Photobiology* **68** (1998) 243.
- [20] C. Klingshirn “ZnO: Material, physics and applications” *Chemphyschem* **8** (2007) 782 i.
- [21] H. Kind, H. Q. Yan, B. Messer, M. Law, P. D. Yang “Nanowire ultraviolet photodetectors and optical switches” *Advanced Materials* **14** (2002) 158.
- [22] P. Delahay, M. Pourbaix, P. Vanrysselberghe “Potential-pH diagram of zinc and its applications to the study of zinc corrosion” *Journal of the Electrochemical Society* **98** (1951) 101.
- [23] S. Bonk, M. Wicinski, A. W. Hassel, M. Stratmann “Electrochemical characterizations of precipitates formed on zinc in alkaline sulphate solution with increasing pH values” *Electrochemistry Communications* **6** (2004) 800.

- [24] U. Nürnberger “Behaviour of galvanized reinforcement in alkaline concrete in view of the alkali- and chromate-content of the used cements. Summary of the existing knowledge” *Beton- Und Stahlbetonbau* **102** (2007) 144.
- [25] K. Ogle, S. Morel, D. Jacquet “Observation of self-healing functions on the cut edge of galvanized steel using SVET and pH microscopy” *Journal of the Electrochemical Society* **153** (2006) B1.
- [26] *The Handbook of Chemistry and Physics* The Chemical Rubber Publishing Company, Ohio 51st Aufl. 1970.
- [27] M. Pourbaix *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions - Kapitel 15.1* National Association of Corrosion Engineers 1974.
- [28] *DIN EN ISO 8044: Korrosion von Metallen und Legierungen - Grundbegriffe und Definitionen* DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin 1999.
- [29] J. W. Schulze, A. W. Hassel *Corrosion and Oxide Films - Kapitel 3.2* Bd. 4 von *Encyclopedia of Electrochemistry* Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim 2003.
- [30] S. P. L. Sorensen “Enzyme studies - note II - the measurement and the significance of hydrogenic concentrate in enzymatic processes” *Biochemische Zeitschrift* **21** (1909) 131.
- [31] R. Lumry, E. L. Smith, R. R. Glantz “Kinetics of carboxypeptidase action. 1. Effect of various extrinsic factors on kinetic parameters” *Journal of the American Chemical Society* **73** (1951) 4330.
- [32] M. Paabo, R. G. Bates “Standards for a practical scale of pD in heavy water” *Analytical Chemistry* **41** (1969) 283.
- [33] E. Hetland “Electrolytic conductivity of NaOH in H₂O and NaOD in D₂O at 25-degrees - a vacuum distilling apparatus for deuterium oxide” *Journal of the American Chemical Society* **68** (1946) 2532.
- [34] V. Gold, B. M. Lowe “Measurement of solvent isotope effects with glass electrode I. ionic product of D₂O and D₂O-H₂O mixtures” *Journal of the Chemical Society a -Inorganic Physical Theoretical* (1967) 936.
- [35] P. K. Glasoe, F. A. Long “Use of glass electrodes to measure acidities in deuterium oxide” *Journal of Physical Chemistry* **64** (1960) 188.

- [36] R. Gary, R. G. Bates, R. A. Robinson "Thermodynamics of solutions of deuterium chloride in heavy water from 5 to 50 degrees" *Journal of Physical Chemistry* **68** (1964) 1186.
- [37] R. Gary, R. G. Bates, R. A. Robinson "Dissociation constant of acetic acid in deuterium oxide from 5 to 50 degrees . Reference points for a pD scale" *Journal of Physical Chemistry* **69** (1965) 2750.
- [38] A. Covington, M. Paabo, R. A. Robinson, R. G. Bates "Use of glass electrode in deuterium oxide and relation between standardized pD (paD) scale and operational pH in heavy water" *Analytical Chemistry* **40** (1968) 700.
- [39] K. Mikkelsen, S. O. Nielsen "Acidity measurements with the glass electrode in H₂O-D₂O mixtures" *Journal of Physical Chemistry* **64** (1960) 632.
- [40] K. Schwabe, H. D. Suschke "Theories of glass electrode" *Angewandte Chemie-International Edition* **3** (1964) 36.
- [41] K. Schwabe *pH-Messtechnik* Verlag Theodor Steinkopff, Dresden 4. Aufl. 1976.
- [42] C. Hamann, W. Vielstich *Elektrochemie - Seite 137ff.* Wiley-VCH, Weinheim 3. Aufl. 1998.
- [43] K. Schwabe *Fortschritte der pH-Messtechnik* VEB Verlag Technik Berlin, Berlin 1953.
- [44] A. Dettenrieder, K. Efferenn, J. Schäfer "Die Elektrode als Schlüssel zum Erfolg bei der pH-Titration" *Laborpraxis* (2004) 30.
- [45] W. Massa *Kristallstrukturbestimmung - Kapitel 1-2* Teubner Studienbücher Chemie, Stuttgart 2002.
- [46] A. W. Hassel *Elektronische und ionische Transportprozesse in ultradünnen Ventilmetalloxidschichten* Shaker Verlag, Aachen 1997.
- [47] D. Ende, K. M. Mangold "Impedance spectroscopy" *Chemie in Unserer Zeit* **27** (1993) 134.
- [48] J. Mcdonald *Impedance Spectroscopy* John Wiley & Sons, New York 1987.

- [49] C. Gabrielli *Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis* Bd. 004/83 von *Technical Report* Farmborough 1984.
- [50] G. J. Brug, A. L. G. Vandeneeden, M. Sluytersrehabach, J. H. Sluyters "The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element" *Journal of Electroanalytical Chemistry* **176** (1984) 275.
- [51] T. Pajkossy "Impedance of rough capacitive electrodes" *Journal of Electroanalytical Chemistry* **364** (1994) 111.
- [52] U. Rammelt, G. Reinhard "On the applicability of a constant phase element (CPE) to the estimation of roughness of solid metal-electrodes" *Electrochimica Acta* **35** (1990) 1045.
- [53] S. Wilhelm, B. Gröber, M. Gluch, H. Heinz *Die konfokale Laser Scanning Mikroskopie - Grundlagen* Carl Zeiss AG, Oberkochen.
- [54] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* Georg Thieme Verlag, Stuttgart 5. Aufl. 1995.
- [55] G. Wedler *Lehrbuch der physikalischen Chemie* Wiley-VCH Verlag, Weinheim 4. Aufl. 1997.
- [56] C. V. Raman, K. S. Krishnan "A new type of secondary radiation" *Nature* **121** (1928) 501.
- [57] J. Böcker *Spektroskopie Laborpraxis* Vogel Buchverlag, Würzburg 1997.
- [58] *Betriebsanleitung zu Leica TCS SP2* Leica Microsystems, Heidelberg.
- [59] J. Campbell *Allgemeine Chemie - Kapitel 8* VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1980.
- [60] K. Mizuse, A. Fujii, N. Mikami "Long range influence of an excess proton on the architecture of the hydrogen bond network in large-sized water clusters" *Journal of Chemical Physics* **126** (2007) 5.
- [61] S. Y. Venyaminov, F. G. Prendergast "Water (H₂O and D₂O) molar absorptivity in the 1000-4000 cm⁻¹ range and quantitative infrared spectroscopy of aqueous solutions" *Analytical Biochemistry* **248** (1997) 234.
- [62] S. M. Pershin, A. F. Bunkin, V. A. Lukyanchenko, R. R. Nigmatullin "Detection of the OH band fine structure in liquid water by means of new treatment procedure based on the statistics of the fractional moments" *Laser Physics Letters* **4** (2007) 809.

- [63] *EN ISO 11885: Bestimmung von 33 Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie* DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin 1997.
- [64] C. Fenster, M. Rohwerder, A. W. Hassel “The Impedance Titrator - A novel setup to perform automated pH-dependent electrochemical experiments” *submitted* (2009).
- [65] A. W. Hassel, K. Fushimi, M. Seo “An agar-based silver-silver chloride reference electrode for use in micro-electrochemistry” *Electrochemistry Communications* **1** (1999) 180.
- [66] K. A. Lill, A. W. Hassel “A combined μ -mercury reference electrode / Au counter-electrode system for microelectrochemical applications” *Journal of Solid State Electrochemistry* **10** (2006) 941.
- [67] U. Simon, D. Sanders, J. Jockel, C. Heppel, T. Brinz “Design strategies for multielectrode arrays applicable for high-throughput impedance spectroscopy on novel gas sensor materials” *Journal of Combinatorial Chemistry* **4** (2002) 511.
- [68] T. Brinz, U. Simon, J. Jockel, D. Sanders *Patent WO 2005/061093: Device and method for analysing a sample plate* 2005.
- [69] T. Brinz, U. Simon, J. Jockel, D. Sanders *Patent GB 2429069: Process for analysing a sample panel* 2007.
- [70] R. A. Reichle, K. G. McCurdy, L. G. Hepler “Zinc hydroxide - solubility product and hydroxy-complex stability-constants from 12.5-75 degree C” *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie* **53** (1975) 3841.
- [71] R. Fricke, T. Ahrndts “On the ageing of zinc hydroxide and on alkali zincate” *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie* **134** (1924) 344.
- [72] R. Fricke, K. Meyring “Further more on active zinc oxides, as well as on the stability of zinc hydroxide 15 announcement concerning the structure, thermal capacity and other characteristics of active substances according to r. fricke and colleagues” *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie* **230** (1937) 366.

- [73] J. Dünnwald, A. Otto "Raman-spectroscopy of oxide layers on pure iron in electrochemical environment" *Fresenius Zeitschrift Für Analytische Chemie* **319** (1984) 738.
- [74] D. L. A. deFaria, S. V. Silva, M. T. deOliveira "Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides" *Journal of Raman Spectroscopy* **28** (1997) 873.
- [75] R. J. Thibeau, C. W. Brown, R. H. Heidersbach "Raman-spectra of possible corrosion products of iron" *Applied Spectroscopy* **32** (1978) 532.
- [76] K. Xiao, C. F. Dong, X. G. Li, F. M. Wang "Corrosion products and formation mechanism during initial stage of atmospheric corrosion of carbon steel" *Journal of Iron and Steel Research International* **15** (2008) 42.
- [77] X. H. Nie, X. G. Li, C. W. Du, Y. Z. Huang, H. Du "Characterization of corrosion products formed on the surface of carbon steel by Raman spectroscopy" *Journal of Raman Spectroscopy* **40** (2009) 76.
- [78] F. Dubois, C. Mendibide, T. Pagnier, F. Perrard, C. Duret "Raman mapping of corrosion products formed onto spring steels during salt spray experiments. A correlation between the scale composition and the corrosion resistance" *Corrosion Science* **50** (2008) 3401.
- [79] M. Carbucicchio, R. Ciprian, F. Ospitali, G. Palombarini "Morphology and phase composition of corrosion products formed at the zinc-iron interface of a galvanized steel" *Corrosion Science* **50** (2008) 2605.
- [80] P. Colombari, S. Cherifi, G. Despert "Raman identification of corrosion products on automotive galvanized steel sheets" *Journal of Raman Spectroscopy* **39** (2008) 881.
- [81] P. F. Bernath "The spectroscopy of water vapour: Experiment, theory and applications" *Physical Chemistry Chemical Physics* **4** (2002) 1501.
- [82] Y. Bouteiller, J. P. Perchard "The vibrational spectrum of (H₂O)₂: comparison between anharmonic ab initio calculations and neon matrix infrared data between 9000 and 90 cm⁻¹" *Chemical Physics* **305** (2004) 1.
- [83] T. P. Dirkse "The behavior of the zinc electrode in alkaline-solutions. 5. Supersaturated zincate solutions" *Journal of the Electrochemical Society* **128** (1981) 1412.

- [84] C. Debiemme-Chouvy, J. Vedel, M. C. Bellissentfunel, R. Cortes "Supersaturated zincate solutions - a structural study" *Journal of the Electrochemical Society* **142** (1995) 1359.
- [85] A. Kawska, P. Duchstein, O. Hochrein, D. Zahn "Atomistic mechanisms of ZnO aggregation from ethanolic solution: Ion association, proton transfer, and self-organization" *Nano Letters* **8** (2008) 2336.
- [86] E. Buchholz "Contributions on information about the systems $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - I production of soluble tungsten acid" *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie* **244** (1940) 149.
- [87] N. Wiberg *Lehrbuch der Anorganischen Chemie - Kapitel 27* Walter de Gruyter, Berlin, New York 1995.
- [88] W. Kohn *Noble Price Lecture: Electronic structure of matter - wave functions and density functionals* 1999.
- [89] M. C. Holthausen "Dichtefunktionaltheorie" *Nachrichten aus der Chemie* **53** (2005) 292.
- [90] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople *Gaussian03* Gaussian, Inc., Wallingford CT 2004.
- [91] A. D. Becke "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior" *Physical Review A* **38** (1988) 3098.

- [92] C. T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr “Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron-density” *Physical Review B* **37** (1988) 785.
- [93] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss “Results obtained with the correlation-energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr” *Chemical Physics Letters* **157** (1989) 200.
- [94] A. D. Becke “Density-functional thermochemistry .3. the role of exact exchange” *Journal of Chemical Physics* **98** (1993) 5648.
- [95] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs “Fully optimized contracted gaussian-basis sets for atoms Li to Kr” *Journal of Chemical Physics* **97** (1992) 2571.
- [96] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs “Fully optimized contracted gaussian-basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr” *Journal of Chemical Physics* **100** (1994) 5829.
- [97] *Spartan’08* Wavefunction Inc., Irvine, CA 2008.
- [98] A. P. Scott, L. Radom “Harmonic vibrational frequencies: An evaluation of hartree-fock, moller-plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors” *Journal of Physical Chemistry* **100** (1996) 16502.
- [99] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch “Ab-initio calculation of vibrational absorption and circular-dichroism spectra using density-functional force-fields” *Journal of Physical Chemistry* **98** (1994) 11623.
- [100] B. G. Johnson, P. M. W. Gill, J. A. Pople “The performance of a family of density functional methods” *Journal of Chemical Physics* **98** (1993) 5612.
- [101] Z. R. R. Tian, J. A. Voigt, J. Liu, B. McKenzie, M. J. McDermott, M. A. Rodriguez, H. Konishi, H. F. Xu “Complex and oriented ZnO nanostructures” *Nature Materials* **2** (2003) 821.
- [102] V. A. L. Roy, A. B. Djurisic, W. K. Chan, J. Gao, H. F. Lui, C. Surya “Luminescent and structural properties of ZnO nanorods prepared under different conditions” *Applied Physics Letters* **83** (2003) 141.

- [103] G. H. Du, F. Xu, Z. Y. Yuan, G. Van Tendeloo “Flowerlike ZnO nanocones and nanowires: Preparation, structure, and luminescence” *Applied Physics Letters* **88** (2006) 141.
- [104] H. Y. Gao, F. W. Yan, J. M. Li, Y. P. Zeng, J. X. Wang “Synthesis and characterization of ZnO nanorods and nanoflowers grown on gan-based led epiwafer using a solution deposition method” *Journal of Physics D-Applied Physics* **40** (2007) 3654.
- [105] G. R. Li, C. R. Dawa, Q. Bu, F. L. Zhen, X. H. Lu, Z. H. Ke, H. E. Hong, C. Z. Yao, P. Liu, Y. X. Tong “Electrochemical synthesis of orientation-ordered ZnO nanorod bundles” *Electrochemistry Communications* **9** (2007) 863.
- [106] Y. J. Gao, W. C. Zhang, X. L. Wu, Y. Xia, G. S. Huang, L. L. Xu, J. C. Shen, G. G. Siu, P. K. Chu “Hydrothermal self-assembling of ZnO nanorods into sphere-like superstructures and their optical characteristics” *Applied Surface Science* **255** (2008) 1982.
- [107] X. F. Zhou, Z. L. Hu, Y. Chen, H. Y. Shang “Microscale sphere assembly of ZnO nanotubes” *Materials Research Bulletin* **43** (2008) 2790.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Pourbaix-Diagramm für Zink.	4
2.2	Schematischer Verlauf der Strahlengänge der Röntgenbeugung. .	12
2.3	Abbildung der Nyquist-Darstellung für das ebenfalls abgebildete Äquivalenzschaltbild.	13
2.4	Abbildung der Bode-Darstellung des in Abbildung 2.3 gezeigten Äquivalentschaltkreises.	15
2.5	Schematische Darstellung der Strahlengänge in einem konfokalen Mikroskop.	17
2.6	Darstellung der Energiezustände im Ramanspektrum.	18
2.7	Molekülschwingungen des Wassers.	20
3.1	Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus.	27
3.2	Maßzeichnung des Probenhalters.	28
3.3	Maßzeichnung der elektrochemischen Zelle.	29
3.4	Frontpanel (GUI) des LabVIEW Programms.	31
3.5	Flussdiagramm für das Unterprogramm 'pH-Messreihe'.	34
3.6	Flussdiagramm für das Unterprogramm 'Messungen bei konstantem pH-Wert'.	35
3.7	Maßzeichnung der in-situ Ramanzelle.	37
3.8	Fotografie der elektrochemischen in-situ Ramanzelle.	38
4.1	Abweichung der pH-Elektrode von dem theoretischen pH-Wert.	42
4.2	Ruhepotentialtransienten des Zink-Elektrolyt-Systems bei verschiedenen alkalischen pH-Werten.	43
4.3	Exemplarische Darstellung der Impedanzspektren in der Bode-Auftragung.	45
4.4	Ersatzschaltbild für das untersuchte System.	46
4.5	Exemplarische Darstellung eines Impedanzspektrums vor dem Potentialsprung in der Bode-Darstellung.	46

4.6	Impedanzspektren in der Nyquist-Darstellung.	47
4.7	Vorgeschlagenes Ersatzschaltbild mit Zuordnung der Elemente zum realen System.	48
4.8	Transienten des Widerstandes, des Ruhepotentials und des pH-Wertes über einen Zeitraum von 36 Stunden.	49
4.9	Transienten des Widerstandes, des Ruhepotentials und des pH-Wertes über einen Zeitraum von 260 Stunden.	50
4.10	Experimentell bestimmte Potentiale des Zink-Elektrolyt-Systems vor und nach dem sprunghaften Anstieg des Ruhepotentials. . .	51
4.11	Lage der angefertigten Querschliffe auf den entsprechenden Proben.	52
4.12	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zweier Probenquerschliffe.	53
4.13	Räumliche Darstellung der konfokalen lasermikroskopischen Aufnahme.	54
4.14	Höhenprofil der konfokalen Lasermikroskopie	55
4.15	Zweidimensionale Darstellung der konfokalen lasermikroskopischen Aufnahme in Falschfarben. Helle Farbtöne liegen in diesem Bild höher als dunkle.	55
4.16	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Bereiche der mechanisch entfernten Deckschicht.	56
4.17	Zeitabhängige Zinkionenkonzentration im Elektrolyten.	57
4.18	Zeitlicher Verlauf des pH-Wertes und des zugegebenen Volumens an Natronlauge.	59
4.19	Verteilungsdiagramm der pH-Werte.	60
4.20	pH-Abhängigkeit der Schichtaufbaugeschwindigkeit.	62
4.21	Zeitliche Änderung der Zinkkonzentration im Elektrolyten bei verschiedenen pH-Werten.	63
4.22	pH-Abhängigkeit der Schichtabbaugeschwindigkeit.	64
4.23	Röntgendiffraktogramm einer getrockneten Schicht nach 48 Stunden Wachstum.	66
4.24	In-situ Ramanspektren einer Schicht nach verschiedenen Wachstumsdauern. Angeregt mit einem Argon-Ionen-Laser.	68
4.25	In-situ Ramanspektren einer gewachsenen Schicht bei verschiedenen Fokalhöhen. Angeregt mit einem Helium-Neon-Laser.	69
4.26	Ruhepotentialtransient einer Zinkprobe in der elektrochemischen in-situ Ramanzelle.	71

4.27	Elektrochemische Impedanzspektren einer Zinkprobe in der elektrochemischen in-situ Ramanzelle.	71
4.28	Ramanspektren einer in deuterierter Umgebung gewachsenen Schicht.	74
4.29	Vergleich der Ramanspektren in wässriger und deuterierter Umgebung.	75
4.30	Vergleich des Schichtsignals in wässriger und deuterierter Umgebung.	75
4.31	Initiale Schritte der Keimbildung von Zinkoxid-Nanopartikeln .	77
4.32	Mittels DFT berechnete Struktur der Zink-2-säure.	78
4.33	Mittels DFT-Rechnungen optimierte Strukturen für verschiedene Zinksäuren.	79
4.34	Mittels DFT-berechnete Schwingungen der Zink-3-Säure.	80
4.35	Optische Aufnahmen der untersuchten Proben.	82
4.36	REM-Aufnahmen der Oberflächen der Proben a-d.	83
4.37	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen verschiedener Kristallstrukturen der weißen Korrosionsprodukten auf einer Zinkprobe, die beginnend bei einem pH-Wert von 11.8 für 15 Stunden korrodierte.	84
5.1	Erweitertes Pourbaix-Diagramm für Zink.	88

Symbolverzeichnis

<i>a</i>	Ionenaktivität
a.u.	arbitrary unit, willkürliche Einheit
CPE	Constant Phase Element
<i>d</i>	Abstand, cm
D	Deuterium, schwerer Wasserstoff, ^2H
DFT	Dichtefunktional-Theorie
<i>E</i>	elektrochemisches Potential, V
F	Faraday Konstante, $96\,485,33\text{ As}\cdot\text{mol}^{-1}$
<i>h</i>	Plancksche Wirkungsquantum, $6,626 \times 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s}$
Hz	Herz, s^{-1}
<i>I</i>	Intensität
<i>k</i>	Gleichgewichtskonstante
<i>k_r</i>	Reaktionskoeffizient
pD	Maß für die Ionenstärke der D^+ -Ionen
pH	Maß für die Ionenstärke der H^+ -Ionen
R	Gaskonstante, $8,314\,472\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
REM	Rasterelektronenmikroskop
s	Sekunde; Einheit der Zeit
SHE	Standard Wasserstoff Elektrode
<i>T</i>	Absolute Temperatur, K
<i>t</i>	Zeit, s
USB	Universeller Serieller Bus
<i>V</i>	Volumen, l
<i>v_R</i>	Reaktionsgeschwindigkeit
V	Volt, Einheit der elektrischen Spannung

Symbolverzeichnis

Z	Impedanz, Ohm
z	Anzahl umgesetzter Elektronen
Z'	Realteil der Impedanz, Ohm
Z''	Imaginärteil der Impedanz, Ohm
ν	Wellenzahl, cm^{-1}
ϑ	relative Temperatur, $^{\circ}\text{C}$
Ω	Ohm, Einheit des Widerstandes
σ	Standardabweichung

Sachregister

A

Alkalifehler 10, 41
Arbeitshypothese 47

B

Bragg-Gleichung 11

C

CPE 14

D

DFT-Rechnungen 76

E

Elektrochemische Impedanzspektroskopie 11

G

Glaselektrode 41
Gleichgewichtspotential 42

I

Impedanz 11

K

Konfokale Optik 16
Korrosion 8

L

LabVIEW 20

M

Molekülschwingungen 19

P

Passivierung 8
pD-Wert 9
pH-Glaselektrode 9
pH-Wert 9
Pourbaix-Diagramm 3

R

Röntgenbeugung	11
Ramanspektroskopie.....	16
Rasterlasermikroskopie	19
Reaktionsgeschwindigkeit	10
Ruhepotential.....	8, 42

Z

Zinksäure	76
-----------------	----

Die hier vorgelegte Dissertation habe ich eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, den 09.04.2009

(Jan Christian Fenster)